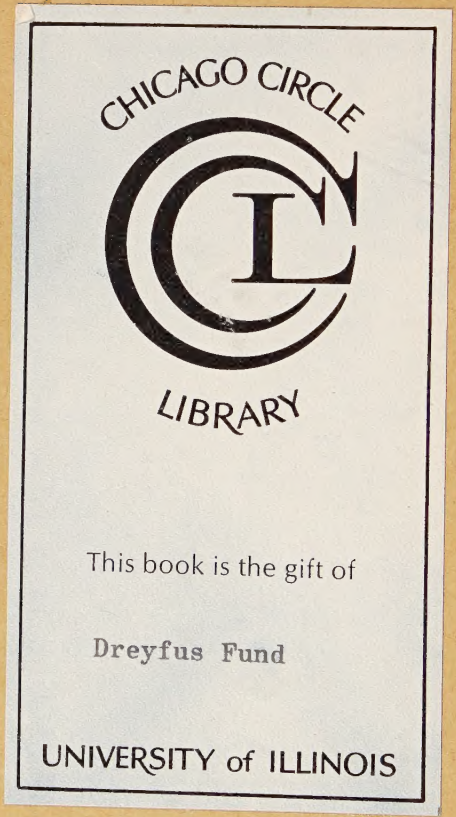
UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO
801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607



ANNALES
DE CHIMIE

QD
1
A716
ser. 13
v. 5
JAN.-JUN.
1960
PER

TREIZIÈME SÉRIE

des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES

DE CHIMIE

PAR MM.

M. DELÉPINE ET P. LEBEAU

TOME 5

— 1960 —

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VIe

Publiées avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique.

Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/annales-de-chimie-science-des-materiaux_january-june-1960_5

EFFETS CHIMIQUES DES RAYONS γ SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES DE QUELQUES COMPOSÉS DE L'AZOTE (*)

Par Xavier TARRAGO

A. — INTRODUCTION

1) **Effets des rayons γ sur l'eau. Méthode d'étude par l'introduction de solutés.** — Le ralentissement dans l'eau des électrons rapides auxquels l'énergie a été cédée par absorption des rayons γ, conduit à la formation d'ions et de molécules excitées. La nature de ces ions, leur répartition initiale dans l'espace, au voisinage des trajectoires, les diverses possibilités de leur neutralisation ont été discutées par de nombreux auteurs et la connaissance précise de tous ces points est encore incomplète.

On admet généralement que la paire d'ions $H_2O^+ + e^-$ est créée, et qu'en phase liquide condensée l'ion positif réagit presque immédiatement avec une molécule d'eau voisine :

$$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH.$$

Plusieurs hypothèses sont, par contre, avancées en ce qui concerne le sort de l'électron, et la façon dont la paire d'ions H_3O^+, e^- est neutralisée. Les deux principales sont illustrées par le modèle de Lea-Gray d'une part et celui de Samuel-Magee d'autre part.

Lea [1] a avancé, en 1947, que l'électron, au cours de son ralentissement peut parcourir une distance de 150 Å. Il en résulte que les électrons thermalisés sont beaucoup plus largement distribués que les

---

*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grde de docteur ès sciences physiques.

[1]) D. E. Lea, *British J. Radiol.*, suppl. n° 1, 1947.

ions H_3O^+ et les radicaux OH. Gray [2] a calculé la concentration moyenne ainsi obtenue dans un volume cylindrique défini par un rayon moyen pour les radicaux OH et pour les atomes H résultant de la neutralisation des électrons, ceci pour divers types de trajectoires (α, e rapides et très rapides) de $\frac{dE}{dx}$ différents.

Samuel et Magee [3] ont calculé de leur côté qu'un électron de 10 eV perd son énergie par chocs inélastiques en 10^{-13} sec et a un parcours de 24 Å seulement; il ne peut donc pas échapper au champ coulombien créé par l'ion positif et est rappelé par celui-ci. La neutralisation $H_2O^+ + e^-$ conduit alors à H + OH sur le lieu de la création de la paire d'ions, et les produits radicalaires ne sont pas séparés originellement. Ce n'est que leur diffusion ultérieure, à des vitesses naturellement très différentes, qui les sépare.

Ces deux modèles semblent donc en contradiction, mais jusqu'ici aucun résultat expérimental n'a pu les départager.

D'autre part, Platzman [4] a donné des arguments en faveur d'un parcours bien supérieur à 20 Å. Il a, en outre, fait remarquer que la réaction que l'on écrivait habituellement :

$$e^- + H_2O \rightarrow H + OH^-$$

nécessite un temps au moins égal au temps de relaxation diélectrique de la molécule d'eau : en effet, en phase gazeuse cette réaction est endothermique d'au moins 60 kcal, et elle ne pourrait avoir lieu en phase liquide que si l'énergie d'hydratation de OH^- entrait dans la variation d'énergie libre en solution. L'électron pourrait donc subsister un temps assez long, jusqu'à ce qu'il se trouve sous une forme solvatée e^- aq, équivalente chimiquement à H dans la plupart des cas.

Le résultat final serait en fin de compte d'accentuer encore le caractère asymétrique du modèle de Lea-Gray.

Quel que soit le modèle, l'énergie perdue par les particules ionisantes conduit finalement à la dissociation de l'eau en atomes H et radicaux OH comme le supposait déjà en 1914 A. Debierne [5].

La distribution des paires d'ions correspondant au passage d'une particule n'est pas uniforme. Les grands transferts d'énergie conduisent en effet aux rayons δ le long desquels se forment des paquets de quelques ions rapprochés. Pour chacune des grappes de radicaux qui résultent de la neutralisation de ces ions, il y aura compétition entre les réactions entre radicaux et la diffusion de chaque radical isolé vers

---

[2] L. H. Gray, *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 172.

[3] A. H. Samuel et J. L. Magee, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1080.

[4] R. L. Platzman, *Basic mechanisms in radiobiology*, 1953, publication 305 du National Research Council U. S. A.

[5] A. Debierne, *Ann. Phys.*, 1914, **2**, 115-126.

le reste de la solution. La fraction des radicaux initiaux qui se combinent selon les trois réactions :

$$H + H \rightarrow H_2$$
$$OH + OH \rightarrow H_2O_2$$
$$H + OH \rightarrow H_2O$$

augmentera lorsque croîtra la perte d'énergie par unité de longueur de trajectoire, ou, autrement dit, la densité d'ionisation le long de la trajectoire.

Emploi de capteurs de radicaux. — Lorsque l'on ajoute, en concentration suffisante, comprise entre 10^{-5} et 10^{-1} M selon les corps, des capteurs de radicaux, substances susceptibles de détruire ces radicaux par des réactions rapides, tous les radicaux ayant diffusé en dehors du volume associé à la grappe initiale d'ions seront captés.

En augmentant la concentration en soluté capteur, on pourra même intervenir dans la grappe initiale et faire entrer en compétition les réactions avec le corps dissous avec les réactions entre radicaux.

Si par exemple, la constante de vitesse de réaction du soluté avec un radical est de 10^8 *l* mole^{-1} sec^{-1}, et si la durée moyenne des réactions entre radicaux est d'environ 10^{-7} sec, il faudra une concentration supérieure à 10^{-1} M pour que cette compétition ait lieu.

On peut donc dire que pour une solution aqueuse en 10^{-6} à 10^{-7} sec après le passage de l'électron rapide, les radicaux H et OH auront ou bien réagi entre eux pour donner H_2 et H_2O_2 ou bien diffusé et auront été captés par le soluté. Pour une variation de concentration importante, par exemple de 10^{-4} à 10^{-1} M, les rendements restent constants. On peut donc, de cette façon, en choisissant des capteurs judicieux, mesurer les rendements de formation des radicaux H et OH et des produits moléculaires H_2 et H_2O_2. En définissant, selon l'habitude, G comme étant le nombre de transformations produites pour une énergie absorbée de 100 eV, on écrit d'une façon devenue classique :

$$H_2O \rightarrow G_H H + G_{OH} OH + G_{H_2} H_2 + G_{H_2O_2} H_2O_2.$$

Un des objectifs des travaux réalisés depuis plusieurs années sur les solutions aqueuses [6] a été de mesurer ces divers rendements et d'en déduire G_{H_2O}, le rendement de décomposition de l'eau. On s'est également attaché à observer comment pouvaient baisser les rendements G_{H_2} et $G_{H_2O_2}$ lorsqu'on augmente suffisamment la concentration du ou des solutés choisis pour que la capture des radicaux se fasse avant la diffusion. En général, on obtient pour les rayons γ une relation du type :

$$G = G_0 - k[C]^{1/3}$$

où G représente le rendement G_{H_2} ou $G_{H_2O_2}$ pour la concentration C,

---

[6] M. Lefort, *Ann. Rev. phys. chem*, 1958, **9**, 123.

G_0 le rendement maximum obtenu dans la région où il n'y a pas de dépendance de la concentration et k correspond à la réactivité du corps dissous par rapport au radical H ou HO (7).

2) **Action des rayons ionisants sur les composés de l'azote.** — *a*) Les effets des rayons γ et dans quelques cas restreints, des rayons α, sur divers composés de l'azote ont été étudiés par plusieurs auteurs.

Des solutions d'ammoniaque, d'hydrazine, de nitrites et de nitrates ont été irradiées. Par contre, aucun travail n'a été publié ni sur l'hydroxylamine ni sur les solutions d'acide hypoazoteux $N_2O_2H_2$ Avant d'exposer nos résultats sur le comportement de ces deux derniers types de solution, il a paru intéressant de faire quelques remarques sur les effets des rayons γ sur les autres composés de l'azote.

D'une façon générale, les phénomènes produits sont complexes et difficiles à expliquer complètement en raison des nombreux intermédiaires formés dont l'existence est seulement soupçonnée. C'est ainsi que les radicaux NH_2, N_2H_3, N_2H_2, ont été supposés pour expliquer l'oxydation de l'ammoniaque et la réduction de l'hydrazine. Le même composé peut être oxydé par OH ou réduit par H ou HO_2, comme Allen et Schwarz l'ont supposé pour les nitrites oxydés en NO_2 et réduits en NO. De nombreuses réactions peuvent être envisagées pour lesquelles il est difficile ou impossible de calculer la variation d'énergie libre. Enfin il n'est peut-être pas inutile d'insister sur les difficultés d'analyse aussi bien des composés en solution que des mélanges gazeux formés.

b) *Action des rayons γ sur les solutions d'ammoniaque.* — Rigg, Scholes et Weiss (8) ont étudié les solutions d'ammoniaque soumises à l'action des rayons X ; NH_4OH est oxydé en nitrites à condition d'irradier en présence d'oxygène. L'action a lieu essentiellement sur l'ammoniaque libre et non sur NH_4^+. Les auteurs supposent que le radical NH_2 est formé. En absence d'oxygène, la réaction inverse $NH_2 + H$ reconduit à NH_3 de sorte qu'aucun effet n'est observé tandis qu'en présence d'oxygène NH_2 réagirait très rapidement avec O_2 selon la réaction :

$$NH_2 + O_2 \rightarrow NH_2O_2 \quad \text{suivie de} \quad NH_2O_2 + OH \rightarrow HNO_2 + H_2O.$$

Aucun intermédiaire entre NH_3 et les nitrites n'a été trouvé et si l'hydroxylamine est formée, sa concentration est inférieure à 10^{-6} M.

Des travaux soviétiques (9) ont confirmé, récemment, que la transformation d'ammoniaque en nitrites ne pouvait avoir lieu que si la réaction inverse due à l'hydrogène atomique était évitée. En ajoutant aux solutions de NH_4OH des nitrates dont nous verrons par la suite

(7) T. J. Sworski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4689.
(8) T. Rigg, C. Scholes et J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, 1952, **8**, 3034.
(9) B. A. Sharpatti, A. A. Zansokhova et V. D. Orekhov, *J. Fiz. Khim.*, 1958, **32**, n° 7, 1686.

qu'ils sont très bons capteurs de H ou de radicaux HO_2, on augmente le rendement de formation des nitrites.

c) *Action des rayons γ sur les solutions d'hydrazine.* — Le comportement de l'hydrazine en solution aqueuse a été étudié avec beaucoup de détails par Dewhurst et Burton ([10]) d'une part et par Lefort et Haïssinsky ([11]) d'autre part. Leurs résultats sont très concordants et montrent qu'il faut atteindre une concentration supérieure à 10^{-2} M pour capter tous les radicaux. La décomposition de N_2H_4 en NH_3 et N_2 correspond à l'équation stœchiométrique :

$$2N_2H_4 \rightarrow 2NH_3 + N_2 + H_2.$$

L'intermédiaire principal de cette décomposition est le radical N_2H_3 obtenu par suite de l'action aussi bien de OH que de l'hydrogène atomique sur N_2H_4 ; la liaison N_2H_3 — H est donc rompue avec formation d'eau et d'hydrogène.

Il semble, par contre, que le radical NH_2 dont nous rencontrerons la présence dans les solutions d'hydroxylamine irradiées, ne soit pas formé dans celles d'hydrazine. Même en présence d'oxygène l'oxydation ne dépasse pas le stade de l'azote. Pourtant, lorsque le *p*H dépasse 8 l'autooxydation lente est accélérée par le rayonnement et on doit admettre une réaction en chaîne.

L'étude des solutions d'hydrazine a permis de déterminer la somme des rendements $G_H + G_{OH}$ de décomposition de l'eau. Enfin, l'eau oxygénée réagit probablement sur le radical N_2H_3 qu'elle oxyde en azote.

d) *Action des rayons γ sur des solutions de nitrites et nitrates.* — Fricke et Hart ([12]) ont, les premiers, observé que les rayons X oxydaient les nitrites en nitrates avec un faible rendement. M. Haïssinsky et M. Lefort ([13a]) ont ensuite trouvé que les nitrates étaient réduits et M. Lefort ([13b]) a montré que, dans certaines conditions, on pouvait atteindre un équilibre radiochimique. Le mécanisme précis des réactions a été établi grâce aux travaux d'Allen et Schwarz ([14]) puis de Schwarz et Salzman ([15]). En étudiant l'effet des rayons γ sur les solutions désaérées de nitrite, avec ou sans addition d'eau oxygénée, ces auteurs ont en effet pu montrer que les deux réactions inverses suivantes ont lieu :

$$OH + NO_2^- \rightarrow NO_2 + OH^- \qquad (1)$$
$$H + NO_2^- \rightarrow NO + OH^- \qquad (2)$$

([10]) H. A. Dewhurst et M. Burton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 5781.
([11]) M. Lefort et M. Haïssinsky, *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 527.
([12]) H. Fricke et E. J. Hart, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 365.
([13a]) M. Haïssinsky et M. Lefort, *C. R.*, 1949, **228**, 314.
([13b]) M. Lefort, *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 782.
([14]) H. A. Schwarz et A. O. Allen, *J. A. C. S.*, 1955, **77**, 1324.
([15]) H. A. Schwarz et A. J. Salzman, *Radiation Res.*, 1958, **9**, n° 5, 502.

L'effet final est pratiquement nul puisque $NO_2 + NO$ dans l'eau redonne les nitrites. Cependant, l'eau oxygénée produite par le rayonnement s'accumule et intervient lorsque sa concentration est suffisante pour que la réaction :

$$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH \qquad (3)$$

entre en compétition avec la réaction (2). Il en résulte un excès de radicaux OH et par conséquent une oxydation par (1) qui conduit finalement aux nitrates par l'hydrolyse :

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + H^+ + NO_3^-.$$

Schwarz a pu montrer que la constante de vitesse de réaction des nitrites avec OH est grande et que ce sont par conséquent de bons capteurs de ces radicaux. Nous utiliserons cette propriété dans l'étude des solutions d'hydroxylamine. Cependant, les nitrates formés sont de leur côté d'excellents capteurs d'hydrogène atomique et sont réduits même quand leur concentration est faible selon :

$$NO_3^- + H \rightarrow NO_2 + OH^- \qquad (4)$$

Schwarz et Salzman ont pu estimer par exemple que :

$$\frac{k_4}{k_3} \simeq 1 \qquad \text{et} \qquad \frac{k_2}{k_3} = 0{,}3.$$

Cette grande réactivité des nitrates vis-à-vis de l'hydrogène atomique a été constatée dans tous les travaux relatifs aux irradiations de solutions diluées ou concentrées. Par exemple, l'addition de nitrates permet de diminuer le rendement de formation d'hydrogène moléculaire ([16]) ([17]).

Il faut remarquer par ailleurs que les nitrates sont non seulement très sensibles à l'hydrogène atomique provenant de la décomposition de l'eau, mais aussi au rayonnement direct. Lorsqu'on irradie les solutions concentrées (supérieures à 0,5 M) il y a formation par effet direct de nitrites. On observe le même phénomène en irradiant des cristaux de nitrate de sodium ou de potassium.

Cependant, en solution aqueuse, les nitrites formés sont immédiatement réoxydés par les radicaux OH, par effet indirect cette fois-ci, de sorte qu'il faut ajouter par exemple des ions cériques, pour pouvoir mesurer le rendement de la transformation par effet direct des nitrate en nitrites ; cet effet se traduisant par une augmentation du rendemen de réduction des ions cériques, les nitrites étant réoxydés en nitrat par les ions cériques présents.

([16]) H. A. Mahlman et G. K. Schweitzer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, **5**, 2 ; H. A. Mahlman et J. W. Boyle, *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, n° 6, 1434.
([17]) R. G. Sowden, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 1263.

Enfin, la réoxydation des nitrites semble beaucoup plus lente en milieu alcalin ([18]) et par conséquent, la réduction des nitrates se poursuit avec un rendement constant jusque pour des doses absorbées élevées.

B. — SOURCES DE RAYONNEMENTS. DOSIMÉTRIE. MICROANALYSE

1) **Sources de rayonnement. Dosimétrie.** — Les solutions ont été irradiées au moyen de deux sources différentes de rayonnement γ :

— Au Laboratoire Curie de l'Institut du Radium, nous disposions d'une source de radiocobalt de 90 curies (Cottin, *Thèse*) ([19]).

Ce radiocobalt est placé dans un puits central, entouré de positions d'irradiation annulaires permettant d'irradier des volumes de solution de 5 cm^3 environ.

— Au Laboratoire de Physique Nucléaire, nous avons construit un ensemble permettant d'irradier à la fois des volumes de 5 cm^3 et des volumes allant jusqu'à 500 cm^3 ([20]). Il comporte 6 sources fixes de ^{60}Co disposées annulairement autour d'un puits central, ces 6 sources totalisant une activité de 800 curies.

Autour de chaque source, différentes positions d'irradiation ont été prévues pour irradier des petits volumes (5 à 10 cm^3) avec des intensités différentes.

Dans le trou central on peut faire varier l'intensité du rayonnement en modifiant la position en hauteur du volume à irradier.

En outre, nous nous sommes réservé la possibilité de sortir les sources de ^{60}Co individuellement pour irradier des volumes aussi grands que l'on veut en dehors de toute protection fixe.

2) **Dosimétrie.** — L'énergie absorbée par les solutions soumises à l'irradiation a été mesurée en se servant des solutions de sulfate ferreux (sel de Mohr) (10^{-3} M, 0,8 NH_2SO_4) selon une technique de dosimétrie chimique introduite par Fricke ([21]) et devenue classique. La mesure des ions ferriques formés a été faite au spectrophotomètre à 304 mμ, les cuves étant placées dans un système thermostaté à 25° C. Le coefficient d'extinction moléculaire est alors de 2 190 mol^{-1} cm^2.

([18]) V. D. Orekhov, A. I. Chernova et M. A. Proskurnin, *Travaux de chimie des radiations*, 1955, 91, Académie des Sciences de l'U. R. S. S., Moscou.

([19]) M. Cottin, *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 903.

([20]) M. Lefort et X. Tarrago, *J. Phys. et le Rad.*, 1958, **19**, 61 A.

([21]) H. Fricke et S. Morse, *Phil. Mag.*, 1929, **7**, 129.

Comme rendement d'oxydation des ions ferreux en présence d'air, la valeur de 15,6 ions par 100 eV a été adoptée et c'est par rapport à ce chiffre que la dose absorbée a été calculée pour les solutions d'hydroxylamine. On a vérifié les mesures de dosimétrie en irradiant les mêmes solutions de sulfate ferreux en ampoules dégazées et en analysant ensuite la quantité d'hydrogène formée en même temps que les ions ferriques. La concordance entre $G_{Fe^{+++}} = 8,2$ et $G_{H_2} = 4,1$, valeurs obtenues en absence d'air par d'autres auteurs ([22]) ([23]), a permis ainsi de tester à la fois la dosimétrie faite en présence d'air et l'étalonnage de l'appareil à analyse de gaz.

En outre, la variation de l'intensité du rayonnement au cours du temps a été suivie. La courbe de décroissance obtenue correspond à la courbe de décroissance du ^{60}Co. L'ensemble de ces mesures permet de réduire l'erreur maximum sur la dosimétrie à moins de 1 p. 100.

Les énergies absorbées par les solutions étaient de 5.10^{18} eV cm^{-3} h^{-1} pour la source de 90 curies, et entre 0,8 et 9 10^{18} eV cm^{-3} h^{-1} pour la source de 800 curies suivant les positions.

3) **Préparation des solutions.** — Les solutions de sulfate d'hydroxylamine irradiées ont été préparées à partir du produit pur Prolabo et d'une eau tridistillée de conductivité égale à 1,5 MΩ.

Nous avons vérifié que le sulfate d'hydroxylamine ne contenait pas d'autres composés de l'azote à part N_2O qui s'y trouve en petites quantités.

L'eau utilisée était obtenue par trois distillations successives, l'une dans un alambic étamé ordinaire, l'autre sur permanganate acide pour détruire les substances organiques pouvant subsister, et la troisième distillation sur baryte.

Le dégazage des solutions a été réalisé par piégeage et pompage successifs de la phase gazeuse.

Nous avons été obligés de congeler les solutions à dégazer à une température de — 80° C (carboglace + acétone) car en opérant à la température de l'azote liquide, l'oxyde azoteux présent est congelé avec la solution. En outre, la présence d'oxyde azoteux empêche l'évacuation totale de l'air ce qui risque de fausser qualitativement et quantitativement les résultats.

Le dégazage des solutions d'hydroxylamine est très long dans le temps du fait qu'il doit s'établir un pseudo-équilibre entre l'acide hypoazoteux en phase liquide et l'oxyde azoteux en phase gazeuse. Cependant, nous avons vérifié qu'il n'y avait pas de décomposition thermi-

([22]) E. J. Hart, *J. A. C. S.*, 1951, **73**, 1891.
([23]) T. Rigg, G. Stein et J. Weiss, *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **24**, 375.

que de l'hydroxylamine sous vide, ou du moins que cette destruction est négligeable.

Par contre, lorsque nous avons eu à dégazer des mélanges de nitrite et de sulfate d'hydroxylamine, nous n'avons pas pu utiliser la méthode habituelle du fait de l'importance de la réaction thermochimique des nitrites sur l'hydroxylamine, cette réaction produisant un dégagement gazeux de N_2O.

Dans ce cas, nous avons dégazé les deux constituants du mélange en solution dans deux ballons différents (fig. 1).

Ces deux ballons sont reliés par un rodage conique normalisé, ce qui permet de mélanger les deux solutions une fois le dégazage terminé par simple rotation d'un ballon par rapport à l'autre.

Le mélange dégazé a pu ainsi être irradié 5 minutes après le mélange des constituants.

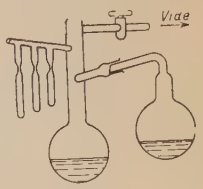


Fig. 1.

4) **Méthodes de microanalyse.** — Méthodes de dosage des produits présents dans la phase liquide :

a) Dosage de l'hydroxylamine. — La méthode utilisée a été mise au point au Laboratoire par MM. Lefort et Lebail. On oxyde l'hydroxylamine par l'iode en milieu acétique et en présence d'acide sulfanilique. On obtient ainsi le diazoïque de l'acide sulfanilique que l'on copule avec le chlorhydrate d'α naphtyl éthylène diamine suivant la méthode de Griess ([24]).

On obtient une coloration rouge, stable pendant plus d'une demi-heure que l'on dose au spectrophotomètre Jobin et Yvon à 540 mμ. On dose ainsi la somme hydroxylamine plus nitrites. Si c est la concentration globale de ces deux corps en 10^{16} molécules/cm^3 et d la densité optique de la solution placée dans une cuve de 1 cm d'épaisseur par rapport à un témoin contenant les réactifs seuls et placé dans les mêmes conditions, on a dans la solution finale :

$$c = 1{,}33d.$$

Dans le présent travail, la prise d'essai correspond de 0,1 cm^3 à 0,01 cm^3 de la solution irradiée.

La méthode est très sensible et les résultats sont reproductibles si les conditions de la diazotation sont elles-mêmes exactement reproduites. La coloration rouge obtenue suit la loi de Lambert-Beer au moins entre les densités optiques comprises entre 0 et 0,8.

Les conditions expérimentales du dosage que nous avons adoptées

([24]) F. D. Snell et C. T. Snell, *Colorimetric methods of analysis*, 1949, 2, van Nostrand, éd., New York.

sont celles qui donnent les mêmes résultats pour des solutions-étalons de chlorhydrate d'hydroxylamine R. P., de sulfate d'hydroxylamine pur et de nitrite de sodium R. P.

Cependant, les conditions d'oxydation de l'hydroxylamine et de diazotation de l'acide sulfanilique en présence d'iode jouent un grand rôle dans le résultat obtenu finalement. Pour être sûr des dosages des solutions inconnues, nous avons dosé en même temps une solution témoin de concentration connue.

Pour doser les nitrites, nous avons utilisé la même méthode que pour le dosage de l'hydroxylamine, en supprimant la réaction d'oxydation de celle-ci, c'est-à-dire sans ajouter l'iode.

b) Dosage de l'ammoniaque. — La méthode utilisée est celle mise au point par B. Lubochinsky et J. P. Zalta ([25]). Nous l'avons toutefois un peu modifiée pour permettre le dosage de très faibles quantités d'ammoniaque en présence de grandes quantités d'hydroxylamine.

Par cette méthode, on forme l'indophénol chloré, bleu, à partir du phénol en présence d'hypochlorite et de nitroprussiate de soude à $p\mathrm{H} = 12$. On dose l'indophénol par spectrophotométrie à 630 mμ.

La coloration bleue obtenue se stabilise au bout d'une demi-heure et reste stable pendant plusieurs heures.

La méthode a été contrôlée, d'une part, avec des solutions connues de sulfate d'ammonium, d'autre part, avec des solutions connues contenant à la fois du sulfate d'ammonium et d'hydroxylamine.

L'hydroxylamine interfère dans le dosage lorsque sa concentration est dix fois supérieure à celle de l'ammoniaque. Dans ce cas, il faut retirer du résultat obtenu, $0{,}7 \cdot 10^{16}$ molécules/cm^3 pour $10 \cdot 10^{16}$ molécules/cm^3 d'hydroxylamine présente.

Pour les solutions $5 \cdot 10^{-3}$ M d'hydroxylamine irradiées avec des doses faibles, nous avons dosé les solutions irradiées en même temps que des solutions de composition très voisine et connue, préparées à l'avance. Par comparaison des résultats obtenus, nous en avons déduit la concentration réelle en ammoniaque des solutions irradiées.

Pour doser de très faibles quantités d'ammoniaque, de l'ordre de 3 ou $4 \cdot 10^{16}$ molécules/cm^3 en présence de $300 \cdot 10^{16}$ molécules/cm^3 d'hydroxylamine, nous avons obtenu de très bons résultats en détruisant avant le dosage, l'hydroxylamine présente par du permanganate de potassium en solution acide.

Si c est la concentration en ammoniaque dans la solution finale en 10^{16} molécules/cm^3 et d la densité optique mesurée à 630 mμ, par rapport à un témoin ne contenant que les réactifs nous avons :

$$c = 3{,}1d \quad \text{pour une épaisseur de cuve de 1 cm.}$$

([25]) B. Lubochinsky et J. P. Zalta, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1954, **36**, 1363.

c) Dosage des nitrates. — Nous avons utilisé deux méthodes différentes qui ont donné les mêmes résultats :

1) Dosage des nitrates par polarographie :

Nous avons utilisé la vague polarographique des nitrates, vague catalysée par la présence d'ions uranyle suivant la méthode indiquée par Kolthoff [26].

Le matériel utilisé est l'ensemble M. E. C. I. comportant essentiellement une électrode à goutte de mercure et une électrode de référence au calomel. La solution est purgée de l'oxygène qu'elle peut contenir par barbotage d'hydrogène, l'oxygène donnant une vague polarographique dans la même zone de potentiel que les nitrates.

Les polarogrammes obtenus présentent trois vagues différentes. La première vague, de longueur constante correspond au passage de l'ion uranyle de la valence VI à la valence V. La deuxième vague est la vague catalytique des nitrates due, d'une part, à la réduction des ions uranyle et, d'autre part, à la réduction des ions nitrates. La longueur de cette vague dépend de la concentration en ions nitrate de la solution.

La troisième partie du polarogramme est due à l'hydrogène.

Le courant de diffusion des ions nitrate et uranyle est proportionnel à la longueur de la vague caractéristique, le facteur de proportionnalité ne dépendant que de la sensibilité de l'appareil de mesure.

Nous avons pris comme longueur de la vague, la projection horizontale du segment de droite tangente au point d'inflexion de demi-vague et limitée par les tangentes aux points d'inflexion entre la 1re et 2e vague et entre la 2e et 3e vague. Cette longueur transformée en microampères donne le courant de diffusion des ions uranyle et nitrate.

Dans nos conditions, le courant de diffusion imputable aux ions uranyle est de 1,60 μA. Si i_d est le courant de diffusion mesuré et c la concentration en ions nitrate en 10^{16} molécules/cm^3 nous avons trouvé :

$$i_d - 1{,}60 = 0{,}69\,c \qquad i_d \text{ en microampères.}$$

Cette méthode n'est pas très sélective : les nitrites donnent la même vague que les nitrates, l'eau oxygénée à forte concentration gêne car elle déforme la vague des nitrates, SO_4^{--} en concentration 50 fois plus grande que NO_3^- gêne également.

Cependant, elle nous a donné de très bons résultats qui nous ont permis de vérifier la validité du dosage des nitrates par spectrophotométrie.

Dosage des nitrates par spectrophotométrie. — Au cours de notre travail, nous avons mis au point une deuxième méthode de dosage des

[26] I. M. Kolthoff, W. E. Harris et G. Matsuyama, *J. A. C. S.*, 1944, **66**, 1782.

nitrates plus simple, plus rapide et surtout utilisable en présence d'ions SO_4H^-.

Nous avons utilisé la forte absorption des nitrates dans l'ultra-violet pour les doser par spectrophotométrie.

En utilisant le spectrophotomètre Jobin et Yvon, les meilleures conditions pour le dosage sont obtenues à la longueur d'onde de 210 mμ.

La solution contenant les nitrates, placée dans une cuve en quartz, suit la loi de Lambert-Beer pour des densités optiques comprises entre 0 et 0,8.

Au-delà de 0,9 la densité optique n'est plus proportionnelle à la concentration en nitrates et à une densité optique de 1,5 celle-ci devient pratiquement indépendante de la concentration en nitrates.

Cette méthode est très précise ; on peut mesurer facilement $0{,}5 . 10^{16}$ molécules/cm^3. Elle a l'inconvénient d'être très peu sélective. Les nitrites présentent la même absorption dans la même zone spectrale, l'eau oxygénée à forte concentration interfère également. Les solutions doivent être parfaitement limpides, la moindre impureté créant une absorption néphélométrique à cette faible longueur d'onde.

Nous avons vérifié que l'ion SO_4H^- ou $SO_4^=$, l'hydroxylamine et l'ammoniaque ne gênent pas dans le dosage. De toute façon, nous avons toujours mesuré la densité optique des solutions irradiées par rapport à une solution témoin non irradiée.

Dans le cas de mélanges de nitrites et nitrates ou d'eau oxygénée et nitrates, nous avons pu faire les dosages de nitrates par cette méthode en connaissant par ailleurs la concentration de nitrites ou eau oxygénée présents et en corrigeant la densité optique du mélange de la densité optique due aux nitrites ou à l'eau oxygénée. Si d est la densité optique mesurée et c la concentration en nitrates en 10^{16} molécules/cm^3, nous avons :

$$c = 8{,}5\,d \qquad \text{avec une cuve de 1 cm d'épaisseur.}$$

d) Dosage de l'eau oxygénée. — Pour doser l'eau oxygénée, nous avons dû utiliser la méthode relativement peu sensible qui consiste à mesurer la densité optique à 406 mμ du complexe jaune de l'eau oxygénée et du titane en solution sulfurique ([27]). En effet, toutes les méthodes basées sur les réactions d'oxydo-réduction ne sont pas applicables ici, du fait de la présence d'hydroxylamine. Ainsi, par exemple, la méthode très précise qui consiste à mesurer l'iode libérée par la réaction de l'eau oxygénée sur l'iodure de potassium en présence de molybdate comme catalyseur ne peut pas être employée car l'iode réagit sur l'hydroxylamine pour donner des nitrites. Il se peut, en outre, que le molybdate joue un rôle de catalyseur dans la réaction d

([27]) P. Bonet-Maury et M. Lefort, *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **226**, 173.

l'eau oxygénée sur l'hydroxylamine. La méthode au titane est peu sensible mais elle donne des résultats très reproductibles.

Il suffit d'ajouter deux gouttes d'une solution de sulfate de titane à 25 p. 100 dans de l'acide sulfurique à 20 p. 100, à la solution à doser et de mesurer la densité optique à 406 mμ par rapport à un témoin sans eau oxygénée préparé de la même façon. La dilution due à l'addition des deux gouttes de réactif est négligeable. La densité optique mesurée, d, est proportionnelle à la concentration, c, d'eau oxygénée jusqu'à une densité optique de 0,7.

Si la concentration c est exprimée en 10^{16} molécules/cm^3 on a, à 406 mμ :

$$c = 82\,d \qquad \text{pour des cuves de 1 cm d'épaisseur.}$$

On peut mesurer ainsi des concentrations supérieures ou égales à 3.10^{16} molécules/cm^3.

Le facteur de proportionnalité ne varie pas au cours du temps mais varie suivant la préparation du réactif. Ce réactif doit donc être étalonné chaque fois qu'on en prépare. Les solutions d'eau oxygénée utilisées à cet effet sont étalonnées en utilisant la méthode de dosage à l'iodure de potassium ([28]).

Au cours de ce travail, nous avons eu à doser l'eau oxygénée en présence de nitrites. La méthode au titane a alors l'inconvénient de faire passer la solution d'un $p\mathrm{H} = 4$ à un pH franchement acide. La réaction chimique de l'eau oxygénée sur les nitrites devient alors assez rapide pour gêner les dosages.

Pour déterminer la concentration de l'eau oxygénée en présence de nitrites, nous avons opéré de la façon suivante :

En général, nous avons fait la mesure 15 sec après l'addition du réactif dans la solution à doser. Nous avons suivi ensuite la variation de la densité optique au cours du temps en faisant une mesure toutes les 30 secondes au début, toutes les minutes ensuite et ceci pendant environ 20 minutes, temps moyen nécessaire, dans nos conditions pour la disparition de toute l'eau oxygénée ou les nitrites.

Nous avons ainsi obtenu des courbes qu'il suffit d'extrapoler au temps zéro pour avoir la valeur exacte de la densité optique due à la concentration initiale du complexe eau oxygénée-titane. L'extrapolation est simplifiée du fait que la réaction de destruction du complexe pertitanique suit une loi exponentielle. Nous avons donc porté les logarithmes des concentrations en H_2O_2 en fonction du temps et obtenu une droite au moins pour les 10 premières minutes, dont l'extrapolation au temps zéro est plus précise et plus rapidement obtenue.

e) Mesure des pH. — Dans tout ce travail, nous avons vérifié le pH des solutions irradiées et non irradiées à l'aide d'un pH-mètre « Radio-

([28]) C. J. Hochanadel, *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 587.

meter » à électrode de référence au calomel et à électrode de verre. Nous n'avons pas jugé utile d'apporter des corrections de force ionique du fait que nos solutions sont toujours très diluées (5.10^{-3} au maximum). Le *p*H-mètre était étalonné avant et après chaque mesure à l'aide de solutions tampons connues.

Méthodes de microanalyse dans la phase gazeuse. — *a*) Appareils d'analyse. — Nous disposons de deux types différents d'appareil à analyse de gaz :

Le premier, réalisé avec M. Lefort au Laboratoire, est basé sur le fait que le courant d'ionisation donné par un gaz traversé par des particules α et contenu dans une chambre d'ionisation est fonction de la pression et de la nature de ce gaz, c'est-à-dire de son pouvoir de ralentissement ([29]).

La connaissance de la pression du gaz dans la chambre permet de déterminer la nature de ce gaz si celui-ci a un pouvoir d'arrêt caractéristique.

D'autre part, une paroi en palladium chauffé permet, par diffusion, de séparer l'hydrogène des mélanges en contenant. Les gaz ayant une très faible tension de vapeur à basse température peuvent également être séparés du mélange gazeux par condensation dans des pièges à température contrôlée.

Connaissant la nature et la pression totale des gaz d'un mélange binaire on peut déterminer la pression partielle de chacun de ces gaz. On cherchera donc toujours à séparer les mélanges de plus de deux gaz en mélanges binaires pour lesquels l'analyse est immédiate.

En fait, on n'a pas étalonné l'appareil en pressions mais directement en volumes dans les conditions normales de température et de pression.

Pour mesurer les volumes très petits sous pression très faible on utilise une jauge McLeod.

L'appareil, dont le schéma est ci-contre, comprend donc (fig. 2) :

— Une petite chambre d'ionisation avec son amplificateur continu.

— Un tube de palladium (Pd) chauffé extérieurement par une résistance électrique.

— Une jauge McLeod étalonnée en volume de gaz à température et pression normales.

— Une pompe à diffusion de mercure nécessaire pour faire passer les gaz à analyser dans les différentes parties de l'appareil.

Les pièges P_1 et P_2 servent à séparer la vapeur d'eau des gaz à analyser, les pièges P_3 et P_4 empêchent la diffusion du mercure dans l

([29]) M. Lefort, *J. Phys. et le Rad.*, 1956, **17**, 164 A.

chambre d'ionisation et l'empoisonnement du palladium par le mercure.

— Le robinet à 3 voies à 120° (R5) permet d'envoyer les gaz soit dans la chambre d'ionisation, soit dans la jauge McLeod.

Les solutions dégazées et irradiées sont contenues dans des tubes scellés. On introduit le tube irradié et une masselotte de fer enrobée de verre dans une enceinte reliée à l'appareil à analyser de gaz par un rodage normalisé interchangeable.

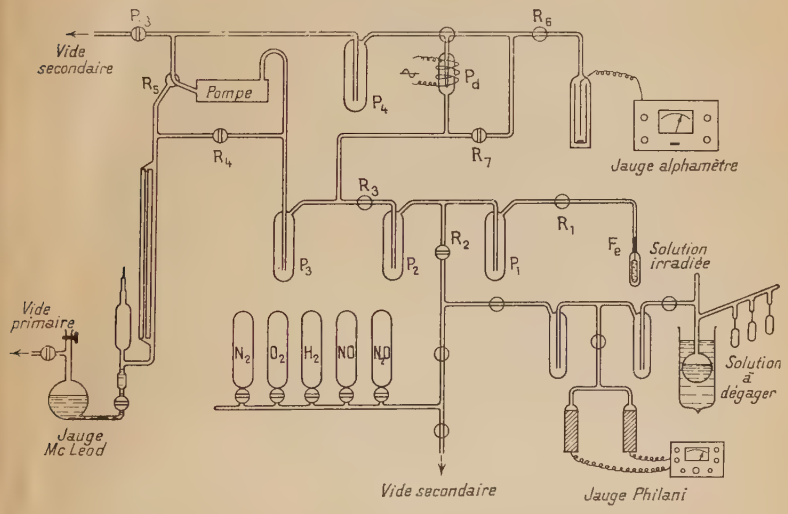


Fig. 2.

On fait un vide poussé (10^{-5} mm Hg) au-dessus de l'ampoule en ouvrant les robinets R_1 et R_2, R_3 étant fermés. Tous les pièges sont refroidis à — 80° C par le mélange carboglace acétone.

Lorsque le vide est fait, à la fois au-dessus de l'ampoule et dans l'appareil à analyse de gaz, on ferme R_2 et R_8 et on ouvre R_3. Le robinet R_5 est mis de telle façon que la pompe de diffusion envoie les gaz vers la chambre d'ionisation (α-mètre). On vérifie ainsi que le vide au-dessus de l'ampoule est correct et qu'il n'y a pas de fuites de gaz. On brise ensuite l'ampoule scellée à l'aide de la masselotte mue de l'extérieur par deux aimants. Les gaz formés par irradiation de la solution sont alors refoulés dans l'alphamètre. Lorsque le courant d'ionisation est devenu constant, on ferme le robinet R_3 (et R_1) et on lit a valeur obtenue correspondant au mélange total des gaz.

On refoule ensuite les gaz dans la jauge McLeod en orientant correctement le robinet R_5 et en ouvrant R_7. Lorsque l'alphamètre indique un

bon vide, on ferme R_7 et on lit le volume total des gaz à la jauge McLeod.

Dans le cas de mélanges binaires, dont on connaît la nature des deux constituants, ces deux mesures permettent de déterminer la composition du mélange; il suffit de porter le point représentatif du melange sur le diagramme « courant d ionisation en fonction du volume », sur lequel sont portées les courbes représentatives des deux composants du mélange à l'état pur. On en déduit immédiatement la composition exacte du mélangé (fig. 3).

Si le mélange gazeux contient plus de deux constituants, on sépare assez de gaz pour n'avoir plus qu'un mélange binaire. Ainsi, par exemple, dans un mélange contenant de l'azote, de l'hydrogène, de l'oxyde azoteux et des traces d'oxyde azotique, on sépare l'oxyde azoteux en le condensant dans les pièges refroidis à — 196° C. Du mélange restant, on retire l'hydrogène en le faisant diffuser à travers le palladium chauffé et on le mesure. Il ne reste plus alors que le mélange binaire azote + traces d'oxyde azotique dont on a la composition comme indiqué ci-dessus.

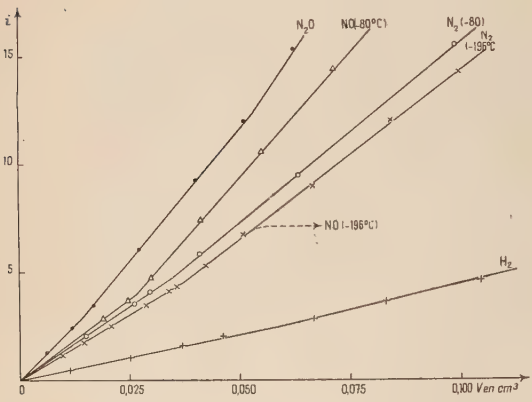


Fig. 3.

En évacuant tous les gaz non condensables et en réchauffant les pièges P_3 et P_4 à — 80° C, on peut mesurer le volume et le courant d'ionisation de N_2O ou autres gaz condensables.

Nous avons étalonné l'appareil pour l'analyse de mélanges gazeux contenant de l'hydrogène, de l'azote et ses oxydes N_2O et NO. Les courbes d'étalonnage sont données par la figure 3. Ces courbes représentent le courant d'ionisation en unités arbitraires en fonction du volume de gaz introduit dans l'appareil pour les différents gaz étudiés. Nous pouvons faire plusieurs remarques :

1) Il est impossible de différencier l'oxygène de l'azote. En effet, ces deux gaz ont des pouvoirs de ralentissement très voisins et ils se comportent de la même manière dans la chambre d'ionisation. Un mélange d'azote et d'oxygène comme l'air, se comporte comme un corps pur.

2) L'étalonnage varie suivant que l'on refroidit le piège P_4 à — 80° ou à — 196° C. En effet, la phase gazeuse contenue dans le piège est d'autant plus condensée que sa température est plus basse ; par conséquent, pour une même masse de gaz dans l'appareil, la pression sera plus faible dans la chambre d'ionisation si le piège (P_4) est à — 196° C que s'il est à — 80° d'où un courant d'ionisation plus faible. Si les gaz suivent la loi des gaz parfaits, l'écart entre les deux étalonnages est faible et la variation relative des courants d'ionisation en fonction de la température dans le piège pour un même volume de gaz ne dépendra pas de la nature du gaz.

Mais si le gaz ne suit pas la loi des gaz parfaits, l'écart peut devenir important. C'est le cas pour l'oxyde azotique. A — 196° C, la tension de vapeur de NO, quoique faible n'est pas négligeable. Avec le piège (P_4) refroidi à — 196° C la courbe d'étalonnage jusqu'à la pression de vapeur saturante n'est que légèrement au-dessus de la courbe d'étalonnage oxygène-azote ; par contre, si le piège P_4 est à — 80° C la courbe du courant d'ionisation en fonction du volume introduit est très nettement au-dessus de la courbe correspondant à l'azote. Nous avons utilisé cette anomalie à la loi des gaz parfaits pour mesurer la quantité de NO présent dans un mélange d'azote et d'hydrogène ; la différence entre le courant d'ionisation obtenu avec le piege à — 80° C et le courant obtenu avec le piège à — 196° C, toutes choses égales par ailleurs, est imputable pour une part connue, aux gaz parfaits et pour le reste à NO. De ce reste on en déduit la quantité de NO présent.

Pour étalonner l'appareil nous avons pris des gaz purs :

Pour N_2 et O_2 nous avons pris l'air sec.

Pour N_2O, nous avons pris l'oxyde azoteux du commerce que nous avons purifié en le solidifiant dans un piège refroidi à — 196° C et en faisant un bon vide au-dessus et ceci trois fois successives.

Pour NO, nous l'avons préparé par la réaction chimique :

$$_2NO_2Na + {}_2SO_4Fe + {}_2SO_4H_2 \rightarrow (SO_4)_3Fe_2 + {}_2NO + SO_4Na_2 + H_2O.$$

Nous l'avons purifié de la même façon que N_2O et nous n'avons pris que la vapeur de NO saturante à — 196° C pour éviter d'avoir les autres oxydes de l'azote.

Pour H_2, nous avons pris de l'hydrogène du commerce que nous avons purifié en le faisant diffuser à travers le tube de palladium chauffé.

Nous avons étalonné la jauge McLeod avec des petits tubes de verre fermés à une extrémité par un robinet et scellés à l'autre extrémité. Ces tubes s'adaptent à l'entrée de l'appareil à analyse de gaz par un rodage. Le volume de ces tubes a été déterminé par pesée du mercure qu'ils contenaient à la température de 23° C.

Le volume d'air contenu dans ces tubes à la pression atmosphérique

et à la température du moment était ramené par le calcul aux conditions normales de température et de pression.

L'air a été séché par passage dans des pièges refroidis à — 196° C.

L'air contenu dans ces tubes était introduit dans l'appareil à analyse de gaz suivant la méthode exposée ci-dessus. Nous avons ainsi étalonné l'appareil en supposant que tous les gaz analysés suivaient la loi de Mariotte à la température ordinaire. Par cette méthode, nous pouvons analyser des volumes de gaz compris entre 10 et 250 mm^3 à 2 p. 100 près.

Cette technique d'analyse de gaz, très précise et rapide, présente cependant l'inconvénient de ne pas être assez sélective ; en particulier, nous ne pouvons pas voir s'il se forme de l'oxygène en même temps que l'azote. Par conséquent, nous avons été amenés à mettre au point une deuxième méthode dont le principe est entièrement différent puisque nous avons fait appel à la chromatographie gazeuse.

b) Microanalyse de gaz par chromatographie gazeuse. — La chromatographie gazeuse est basée sur la répartition différente des gaz suivant leur nature, entre deux phases, l'une fixe et l'autre mobile. On peut utiliser la chromatographie par partage entre une phase gazeuse et une phase liquide fixée sur un support solide inerte, ou bien la chromatographie par adsorption sur une phase solide fixe.

La chromatographie par partage est généralement employée pour l'analyse de vapeurs organiques tandis que pour l'analyse de gaz permanents on fait en général appel à l'adsorption. C'est une phase adsorbante que nous avons utilisé pour analyser les gaz formés par irradiation aux γ des solutions d'hydroxylamine.

Nous avons obtenu les meilleurs résultats avec les conditions expérimentales suivantes ([30]) :

Adsorbant : tamis moléculaire type 5 A Linde. Température 86° C.

Colonne : longueur 3,2 m, diamètre 8 mm, densité de remplissage 0,33 g/cm^3.

Eluant : hydrogène, débit 1,5 litre/heure.

Cellule de thermoconductivité à la sensibilité maximum ce qui correspond à un courant de chauffage des filaments de la cellule de 175 mA.

Pression avant la colonne : 70,9 cm de Hg ; après . 70,0 cm de Hg.

Dans ces conditions, nous avons obtenu les chromatogrammes et les courbes d'étalonnage ci-contre (fig. 4 et 5).

Bien que les gaz soient séparés par adsorption sélective, les pics obtenus sont très voisins des courbes de Gauss prévues par la théorie approchée des plateaux.

Nous pouvons donc admettre que la surface des pics et par suite à

([30]) M. Lefort et X. Tarrago, *J. Chromato.*, 1959, **2**, 218.

quantité de gaz correspondante est proportionnelle à la hauteur, ce qui est plus facile à déterminer que des aires. Ceci est valable pour l'oxygène et l'azote qui ont des pics bien symétriques. Par contre, pour NO, il n'en est plus de même. Pour ce gaz, il faut prendre quelques précautions pour obtenir des résultats reproductibles.

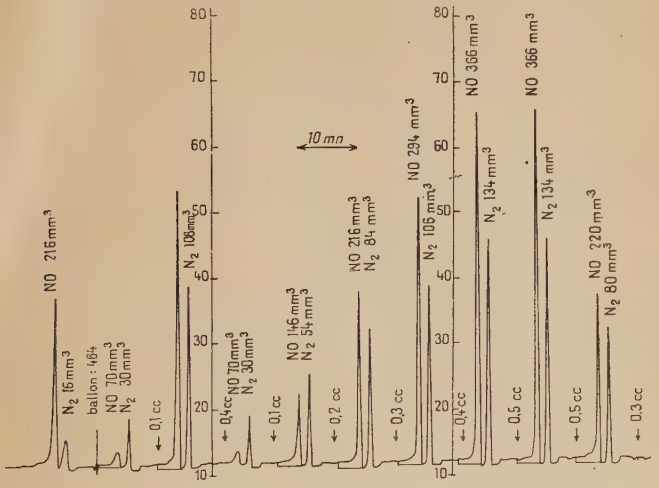


Fig.4.

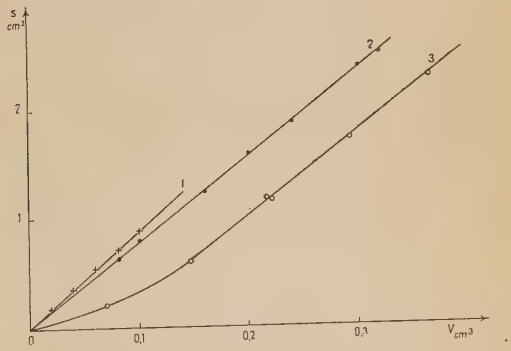


Fig. 5. — Mesures par chromatographie gazeuse :

1 O_2 2 N_2 3 NO.

En effet, si on introduit dans la colonne plusieurs fois le même volume d'oxyde azotique, les pics obtenus ont une hauteur de plus en plus grande. Ce n'est qu'à partir de la quatrième injection de 100 mm³ environ de NO que les résultats sont reproductibles. De toutes façons, l'aire du chromatogramme n'est pas proportionnelle à la quantité de NO introduit. Il faut donc construire la courbe d'étalonnage qui permet de passer des hauteurs ou des aires des pics à la quantité de NO correspondante (fig. 5).

Pour introduire les gaz, produits par la destruction de l'hydroxylamine, dans l'appareil à chromatographie gazeuse nous avons modifié légèrement l'appareil dans lequel on introduisait des liquides avec une seringue à travers une capsule de caoutchouc en tête de la colonne. Nous avons intercalé entre l'arrivée de l'hydrogène et la colonne un récipient de 50 cm^3 fermé par deux robinets à 3 voies. Ces robinets permettent le passage de l'hydrogène à travers le volume de 50 cm^3 ou à côté de ce volume que nous appellerons « volume d'injection ». Le volume d'injection est ajusté sur le circuit de l'éluant juste avant la colonne par deux rôdages sphériques. Tous les tubes de liaison sont des capillaires de 1 mm de diamètre de façon à réduire au maximum le volume compris entre le volume d'injection et la colonne adsorbante. En effet, il faut que le volume des gaz arrivant sur la colonne soit le plus petit possible. S'il n'en est pas ainsi, les pics sont plus larges et peuvent même se superposer car la séparation des différents constituants du mélange ne peut plus se faire, l'arrivée du mélange gazeux sur la colonne étant trop étalée dans le temps.

Pour transvaser le mélange gazeux à analyser du récipient où il est produit au volume d'injection, nous avons utilisé une pompe Toepler. Dans ce transvasement, nous perdons les gaz contenus dans le volume mort de la pompe, volume limité d'une part par le robinet du volume d'injection et d'autre part par la surface du mercure à son niveau le plus haut. Pour que cette perte soit la plus faible possible, il faut prendre un volume d'injection le plus grand possible ce qui est incompatible avec les conditions d'injection des gaz dans la colonne adsorbante. Nous avons donc pris un volume d'injection relativement petit par rapport à la colonne et relativement grand par rapport au volume mort de la pompe Toepler.

Avec un volume d'injection de 50 cm^3, nous n'avons pas d'élargissement notable des pics du chromatogramme et nous transvasons 65 p. 100 des gaz formés par irradiation. Cette méthode d'analyse nous permet de doser des mélanges de NO et de N_2, ou O_2 et N_2 contenant :

10 à 500 mm^3 de O_2 ou N_2 avec une précision de ± 4 mm^3.

50 à 500 mm^3 de NO avec une précision de $\pm$ 20 mm^3 entre 50 et 150 mm^3.

50 à 500 mm^3 de NO avec une précision de ± 6 mm^3 entre 150 et 500 mm^3.

Lorsque dans le mélange gazeux nous avons eu moins de 150 mm^3, d'oxyde azoteux, nous en avons ajouté une quantité connue de façon à nous mettre dans les conditions de sensibilité maximum de l'analyse.

Les temps de rétention pour les trois gaz étudiés sont les suivants : 173 secondes pour O_2, 300 secondes pour N_2, 400 secondes pour NO.

L'adsorption définitive de N_2O ne gêne pas l'analyse. La même colonne sert à un grand nombre d'analyses sans traitement spécia

autre que la saturation en NO avant l'analyse. Cette saturation laisse la colonne dans un pseudo-équilibre qui dure au moins 2 heures.

La méthode d'analyse de gaz par chromatographie complète la méthode d'analyse par mesure du courant d'ionisation décrite plus haut. Nous avons pu ainsi caractériser et mesurer les gaz produits par irradiation par les γ du ^{60}Co de solutions d'hydroxylamine désaérées.

Quelques échantillons ont été contrôlés par ailleurs au spectrographe de masse par M. Cottin au Laboratoire Curie et les résultats ont montré un accord complet avec nos analyses.

I. — Résultats et interprétation de la radiodécomposition de l'hydroxylamine.

1) **Choix de la concentration.** — Dans l'étude des effets des rayonnements sur les solutions aqueuses diluées il est généralement intéressant de choisir une concentration assez faible pour que l'absorption directe d'énergie dans le corps dissous soit tout à fait négligeable. Mais d'un autre côté, on sait que la concentration doit être suffisante pour que tous les radicaux libres formés à partir de l'eau soient efficacement captés et que les réactions de recombinaison soient évitées. Ce n'est que dans ces conditions que l'on peut espérer obtenir une mesure indirecte du rendement de décomposition radiochimique de l'eau. En partant des concentrations les plus faibles le rendement de l'effet indirect produit sur le corps dissous augmente donc jusqu'à une certaine valeur correspondant à une concentration au-delà de laquelle, tous les radicaux étant captés, le rendement ne peut plus croître. Des courbes de cet ordre ont été obtenues par exemple pour les solutions d'arsenite, de phosphite, etc...

La concentration à partir de laquelle le rendement ne varie presque plus dépend de la réactivité du soluté avec le ou les radicaux captés. Pour l'hydroxylamine nous avons fait des études avec des solutions de concentration 10^{-3} M, 2.10^{-3} M, 5.10^{-3} M et 10^{-2} M. La région de capture complète correspondant à l'atteinte du rendement le plus élevé commence entre 2 et 5.10^{-3} M. Nous avons donc, ensuite, fait la plupart de notre étude à la concentration 5.10^{-3} M.

2) **Importance du *p*H des solutions.** — En dissolvant simplement le sulfate d'hydroxylamine dans l'eau, on obtient une solution dont le *p*H est compris entre 4,3 et 4,4 pour une concentration en hydroxylamine de $5\ 10^{-3}$ M. Il semblait normal d'étudier le comportement de ces solutions sous l'effet du rayonnement et c'est effectivement pour cette valeur de *p*H que les résultats sont les plus complets. Plusieurs

auteurs ([31]) indiquent que le pK correspondant à la dissociation $NH_3OH^+ \rightleftarrows NH_2OH + H^+$ est de 6, de sorte qu'à pH 4,4 et pour la concentration de $5\ 10^{-3}$ M, l'hydroxylamine est presque entièrement sous forme ionique $(NH_3OH^+) = 5.10^{-3}$ M à moins de 0,5 p. 100 près.

On peut dire très brièvement que la radiodécomposition se présente comme un double phénomène d'oxydation et de réduction et que les principaux produits en absence d'air sont l'ammoniaque, l'azote et l'oxyde azoteux. Cependant, lorsqu'on fait varier le pH des solutions à irradier, soit par addition de sulfate neutre ou acide de sodium ou d'acide sulfurique, soit par addition de soude, les résultats obtenus ont montré des différences d'effets considérables et ceci pour une faible variation de pH. Nous avons trouvé par exemple que le rendement de destruction passait de 0,8 à pH 2 à 7.9 à pH 6. Comme le pH des solutions varie lui-même au cours de l'irradiation, ceci complique l'interprétation des résultats. Le radical NH_2 se trouve être un intermédiaire important dans les étapes de réduction de l'hydroxylamine. On a dû admettre sa formation et c'est à la dissociation

$$NH_3^+ \rightleftarrows NH_2 + H^+$$

que nous avons attribué un rôle prépondérant pour les effets finalement observés. On a pu déterminer que son pK est au voisinage de 3,65.

C'est au cours de l'interprétation des résultats que nous avons constaté que le mécanisme de réactions était le plus simple lorsque le rendement de radiolyse était maximum à pH compris entre 6 et 7. C'est donc ces résultats expérimentaux qui seront exposés en premier lieu. D'autre part, les expériences à des pH supérieurs à 7 sont délicates. En effet, par simple addition de soude on obtient des solutions de pH très instable, le milieu n'étant pas tamponné. Pour des valeurs supérieures à 7, le pH est pratiquement déterminé par la quantité de soude présente dans la solution ; en outre, comme au cours de l'irradiation une partie de l'hydroxylamine se transforme en ammoniaque, le pH dépasse rapidement 9 et on se trouve placé dans des conditions où les solutions d'hydroxylamine sont instables même en l'absence de rayonnement. On ne peut pas non plus ajouter de mélange tampon, étant donné les effets des rayonnements sur les constituants des divers mélanges possibles.

3) **Résultats des irradiations de solutions de sulfate d'hydroxylamine à pH initial égal à 6.** — Le pH 6 a été obtenu par addition de soude aux solutions aqueuses de sulfate d'hydroxylamine. Les solutions sont tamponnées au point de vue pH par l'hydroxylamine elle-même puisque son pK est de 6.

([31]) W. M. Latimer, *Oxidation potentials*, 1952. Prentice Hall. éd., N. Y., U. S. A.

Les courbes de la figure 6 représentent la destruction d'hydroxylamine et la formation d'azote et d'ammoniaque en fonction de la dose absorbée.

On peut voir qu'elles s'incurvent rapidement. Cette incurvation est accompagnée d'une baisse du pH depuis la valeur initiale de 6 jusqu'à des valeurs approchant 3 pour les irradiations longues. L'analyse des gaz a permis de déterminer avec une précision de 1 à 2 p. 100 les quantités d'azote formées à diverses doses. Nous n'avons pu détecter d'oxygène ni par chromatographie, ni par combustion sur palladium, pas plus d'ailleurs à ce pH qu'aux autres. Le rendement d'hydrogène est initialement égal à 0,42 et baisse légèrement lorsque la dose absorbée

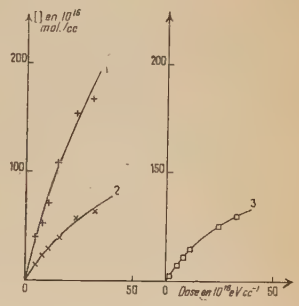


Fig. 6. — NH_2OH 5.10^{-3} M action des γ en absence d'air à pH = 6 :
1 NH_2OH détruite 2 NH_3 formé 3 N_2 formé.

croît. La mesure de l'oxyde azoteux est assez délicate, mais on n'en a détecté que de très faibles quantités à pH 6 de sorte que nous indiquerons plus loin les précautions qui ont été prises pour la mesure de ce gaz.

La vitesse de décomposition de l'hydroxylamine est mesurée avec une précision sensiblement moins bonne que celle de la formation des produits de radiolyse puisque les valeurs sont obtenues par différence. Le rendement baisse assez rapidement, mais les premiers points semblent s'aligner avec l'origine, ce qui permet de déterminer un rendement initial de $7,9 \pm 0,2$. La mesure de l'ammoniaque n'a pas présenté de difficultés spéciales autres que celles dues à la présence de NH_2OH. Le rendement initial est $G(NH_3) = 2,70 \pm 0,05$. On n'a détecté ni nitrites, ni nitrates en quantité supérieure à 10^{-6} M.

Enfin l'analyse de l'eau oxygénée par le réactif titanique doit être faite le plus rapidement possible après l'arrêt de l'irradiation car elle réagit lentement sur l'hydroxylamine restant. La vitesse de la réaction qui conduit à l'azote est cependant assez faible à ce pH et aux concentrations auxquelles on opère, et on peut pratiquement négliger cette réaction chimique si les durées d'irradiation ne dépassent pas quelques heures. Le tableau suivant indique les rendements initiaux avec une

précision calculée d'après la déviation standard par rapport à la courbe moyenne des différents points expérimentaux obtenus pour des doses absorbées faibles.

Tableau I

$G(NH_2OH)$	$G(NH_3)$	$G(N_2)$	$G(N_2O)$	Bilan en N	$G(H_2O_2)$	$G(H_2)$
7,9 ± 0,2	2,7 ± 0,05	2,7 ± 0,03	< 0,1	8,1 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,42 ± 0,02

4) **Résultats obtenus à pH 4,4 sulfate d'hydroxylamine 10^{-3} M dans** H_2O. — Lorsque le pH baisse, les principaux changements observés sont les suivants : les rendements de destruction de l'hydroxylamine et de formation d'ammoniaque baissent. Une partie des réactions qui conduisaient à l'azote produisent de l'oxyde azoteux. Enfin l'eau oxygénée disparaît complètement. A pH 4,4 ces modifications sont encore peu accentuées, sauf toutefois pour N_2O et pour H_2O_2. Les résultats

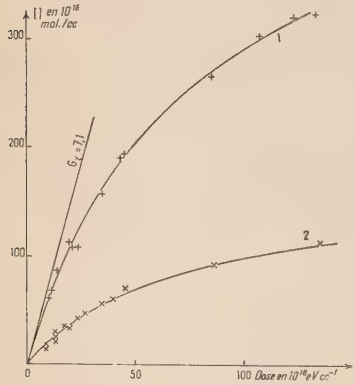


Fig. 7a.

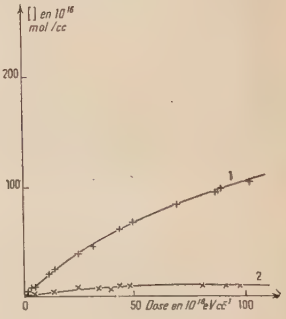


Fig. 7b.

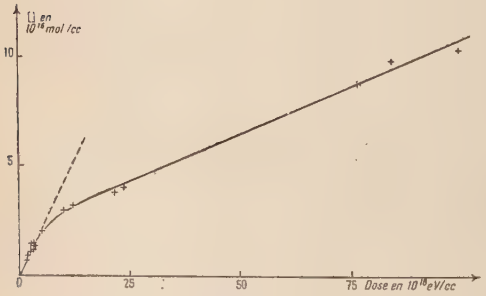


Fig. 7c.

Fig. 7(a). — Hydroxylamine $5{,}5.10^{-3}$ M : action des γ en absence d'air à pH = 4,4 :
1 NH_3OH^+ détruite
2 NH_4^+ formé.

Fig. 7(b). — Hydroxylamine $5{,}5.10^{-3}$ M en absence d'air à pH = 4,4 :
1 N_2 formé 2 N_2O formé.

Fig. 7(c). — Hydroxylamine 5.10^{-3} M formation d'hydrogène sous l'action des γ à pH = 4,4.

sont rassemblés dans les figures 7. On peut voir que les rendements baissent très rapidement, ce qui se traduit par une incurvation rapide des courbes exprimant les quantités d'hydroxylamine détruite en fonction de la dose absorbée. Comme à pH initial égal à 6, l'incurvation est accompagnée d'une baisse de pH appréciable. La transformation d'hydroxylamine en azote fait que les ions SO_4H^- du sulfate ne sont plus neutralisés par l'hydroxylamine détruite et on comprend que le pH baisse. Comme par ailleurs on constatera que le rendement de la radiodécomposition devient très rapidement faible lorsque le pH passe de 4,4 à 3, cet effet de pH semble pouvoir expliquer l'incurvation des courbes comme le montre une étude analytique faite plus loin.

Pour obtenir une donnée assez précise pour le rendement initial de décomposition de NH_2OH, nous avons multiplié les mesures aux doses faibles et porté les valeurs des rendements obtenus pour chaque point en fonction de la dose absorbée. On peut tracer ainsi une courbe qui, extrapolée à l'origine donne comme ordonnée à la dose zéro, le rendement initial de décomposition (fig. 8). En évaluant les erreurs sur l'extrapolation on a obtenu la valeur $G(-NH_2OH) = 7{,}1 \pm 0{,}1$. On a également tenté de détecter la présence d'hydrazine par la méthode de Pesez et Petit ([32]), de nitrites et de nitrates. Aucun de ces composés n'est formé en concentration supérieure à 10^{-6} Molaire.

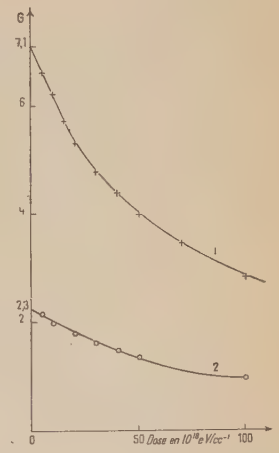


Fig. 8. — Hydroxylamine 5.10^{-3} M variation des rendements avec la dose absorbée :
1 $G(-NH_3OH^+)$ 2 $G(NH_4^+)$.

Enfin, par la mesure de l'eau oxygénée on peut estimer que la concentration maximum que ce composé pourrait atteindre est inférieure à 10^{-5} molaire. Pourtant nous avons vérifié que l'action thermique de H_2O_2 sur l'hydroxylamine est encore plus lente à pH 4 qu'à pH 6 et qu'une concentration 10^{-4} molaire en H_2O_2 ne disparaît en présence de NH_2OH $5\ 10^{-3}$ M qu'après plus d'une journée.

Quelques précisions seront indiquées sur la mesure de N_2O. On a vu qu'avant d'irradier, des précautions spéciales devaient être prises pour débarrasser complètement les solutions de l'oxyde azoteux ou de l'acide hypoazoteux présents à l'état de traces. Après irradiation, une partie du N_2O formé se trouve bien dans la phase gazeuse et est mesurée au cours de l'analyse de gaz, mais une partie reste dans la phase aqueuse

([32]) M. Pesez et A. Petit, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, **5**, 114.

sous forme d'acide hypoazoteux dont nous avons constaté la présence dans les expériences suivantes :

Effet prolongé observé pour la formation de N_2 *et* N_2O *et la destruction de* NH_2OH. — Les solutions irradiées, puis maintenues sous vide après un premier prélèvement des gaz formés, accumulent à nouveau de l'azote et N_2O en quantités très appréciables tandis que la décomposition de l'hydroxylamine se poursuit après l'irradiation. On a l'habitude d'attribuer les effets prolongés à l'effet de l'oxygène ou de l'eau oxygénée, mais dans le cas présent l'explication est toute différente puisque H_2O_2 n'a pu être mis en évidence. Cet effet est dû à la présence de l'acide hypoazoteux $N_2O_2H_2$ dont la transformation en N_2O est très lente. Cet acide réagit alors sur l'hydroxylamine et 24 heures après l'irradiation on a pu mesurer l'azote et l'oxyde azoteux formés :

Outre les réactions habituelles :

$$NOH + NOH \rightleftarrows N_2O_2H_2$$
$$N_2O_2H_2 \rightarrow N_2O + H_2O.$$

On a la seconde réaction :

$$NOH + NH_2OH \rightarrow N_2 + 2H_2O.$$

Par conséquent, dans les résultats qui sont donnés, le rendement en N_2O correspond non seulement aux quantités mesurées immédiatement après l'irradiation mais aussi à l'azote et à N_2O mesurés après l'effet prolongé. Au contraire, l'hydroxylamine détruite par cet effet n'est pas comptée dans le rendement de radiolyse. Si l'on mesure le rendement en atomes d'azote sous forme NOH, on a donc :

$$G(NOH) = 2\ G(N_2O)_{total} + G(N_2)_{prolongé}.$$

En tenant compte de ces précautions relatives à la mesure de N_2O, on peut en résumé donner les rendements initiaux suivants à pH 4,4.

Tableau II

$-G(NH_2OH)$	$G(NH_3)$	$G(N_2)$	$G(N_2O)$	Bilan	$G(H_2)$
7,1 ± 0,1	2,3 ± 0,05	2,0 ± 0,02	0,40 ± 0,05	7,1 ± 0,1 7,1 ± 0,2	0,42 ± 0,02

L'hydrogène est formé avec un rendement de 0,42 à l'origine mais celui-ci baisse très rapidement jusqu'à devenir constant et égal à 0,18. Il faut remarquer que cette baisse du rendement de formation en hydrogène est liée à la baisse de rendement de formation de l'oxyde azoteux. En outre, lorsque la formation d'oxyde azoteux est faible, le

rendement de formation de l'hydrogène reste beaucoup plus longtemps égal à 0,42 : c'est ce qui se passe à *p*H 6. Il en est de même aux *p*H

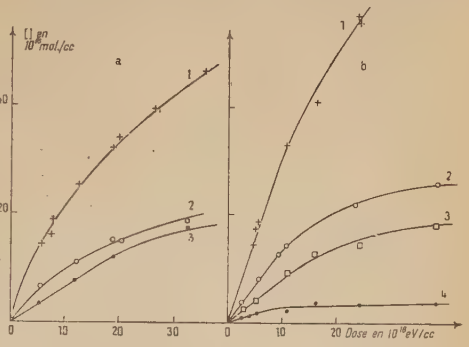
Fig. 9. — Hydroxylamine 10^{-3} M :

a) Action des γ en présence d'air

1 NH_3OH^+ détruite.
2 NH_4^+ formé.
3 NO_3^- formé.

b) Action des γ en absence d'air :

1 NH_3OH^+ détruite.
2 NH_4^+ formé.
3 N_2 formé.
4 N_2O formé.



faibles ou la concentration en acide hypoazoteux dans la solution reste toujours très petite.

Il est donc probable que l'hydrogène réagisse sur l'acide hypoazoteux ou sur l'un des termes de sa dissociation.

On peut voir sur la figure 9 les courbes obtenues pour une concentration initiale plus faible en hydroxylamine (10^{-3} M).

5) **Effet de l'acidité croissante. Résultats à** *p*H 0 — 2. — Lorsqu'on irradie le sulfate d'hydroxylamine en solution d'acide sulfurique 0,8 N,

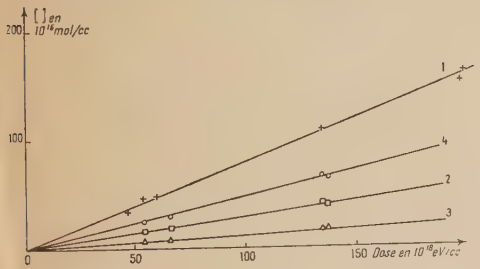


Fig. 10. — Hydroxylamine 5.10^{-3} M, solution H_2SO_4 0,8 N action des γ en absence d'air :

1 NH_3OH^+ détruite.
2 N_2 formé.
3 N_2O formé.
4 H_2 formé.

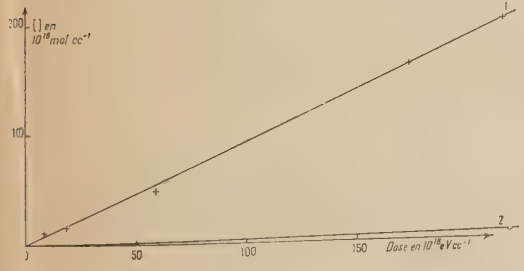


Fig. 11. — Destruction de l'hydroxylamine en solution 5.10^{-3} M dans H_2SO_4 0,8 N en présence d'air :

1 NH_3OH^+ détruite.
2 NH_4^+ formé.

le rendement de décomposition est environ dix fois plus faible qu'à *p*H 6 ; ni ammoniaque, ni nitrates, ni H_2O_2 ne sont formés. Les seuls produits formés sont N_2 et N_2O et leur rendement reste constant lorsque la dose absorbée augmente (voir fig. 10 et 11). On a mesuré ainsi les valeurs suivantes :

Tableau III

$G - (NH_2OH)$	$G(N_2)$	$G(N_2O)$	$G(H_2)$
0,80 ± 0,05	0,30 ± 0,03	0,10 ± 0,03	0,47 ± 0,02

Les mêmes résultats surprenants ont été observés à *p*H 2, *p*H obtenu en ajoutant du sulfate acide de sodium ($pK = 2$). Dans les deux cas

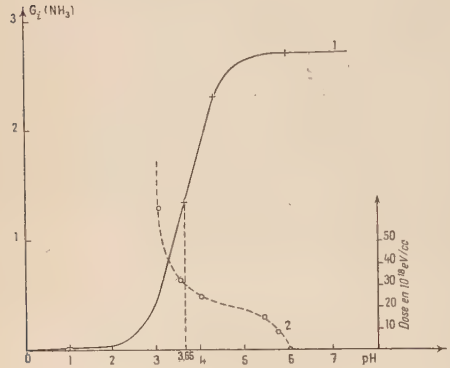


Fig. 12. — Hydroxylamine 5.10^{-3}M :
1 Rendement de formation de NH_3 en fonction du *p*H.
2 Variation du *p*H avec la dose absorbée.

l'eau oxygénée moléculaire formée par les rayons gamma sur l'eau disparaît entièrement bien que la réaction thermique de H_2O_2 sur l'hydroxylamine soit pratiquement négligeable.

En augmentant le *p*H on commence à observer la formation d'ammoniaque pour le *p*H 3, et le rendement initial de destruction de l'hydroxylamine varie donc très brusquement de 0,8 à 7,1 pour un intervalle de *p*H d'environ 1,5 unités. La courbe de la figure 12 indique la variation du rendement en NH_3 en fonction du *p*H. Comme on va le voir dans l'interprétation, on peut attribuer ces changements rapides à la dissociation du radical ion NH_3^+ en $NH_2 + H^+$. L'ion NH_3^+ ne réagirait pas sur la forme ionique NH_3OH^+ tandis que NH_2 attaquerait NH_3OH^+ en donnant NH_4^+ et l'azote.

6) **Interprétation. Rendement de décomposition de l'eau en milieu neutre.** — On sait que l'effet des rayons ionisants sur l'eau conduit finalement à la production d'hydrogène atomique H, de radicaux hydroxyles OH, d'hydrogène moléculaire et d'eau oxygénée avec des rendements d'autant mieux définis que ces produits sont efficacement captés par un ou plusieurs corps dissous, et on écrit généralement :

$$H_2O \rightarrow H, OH, H_2, H_2O_2$$

avec :

$$-G(H_2O) = {}_2G_{H_2} + G_H = {}_2G_{H_2O_2} + G_{OH}$$

l'indice indiquant qu'il s'agit d'un produit primaire.

Les valeurs de rendement mesurées expérimentalement seront écrites, au contraire avec une parenthèse : $G(H_2) = 0{,}42$ ou $G(NH_3) = 2{,}3$.

Lorsque nous ne trouvons pas d'eau oxygénée, nous devons admettre que les produits OH, H et H_2O_2 sont engagés dans des réactions avec l'hydroxylamine ou avec ses dérivés.

Le grand rendement de décomposition de l'hydroxylamine à pH 4 à 6, et la formation simultanée d'ammoniaque et d'azote, conduisent à penser que NH_3OH^+ est attaqué à la fois par les atomes d'hydrogène et par les radicaux hydroxyles. Les étapes intermédiaires sont difficilement décelables et nous n'avons trouvé aucune indication dans la littérature. Cependant, par analogie avec le comportement d'autres systèmes soumis aux rayonnements (phosphites ([33]), hydrazine ([11])...) on est enclin à admettre que les réactions tendent à la formation très exothermique de molécules d'eau, le radical OH enlevant un des atomes hydrogène les moins liés de NH_3OH^+, l'atome H réagissant avec le groupement OH.

On aurait donc :

$$NH_3OH^+ + OH \rightarrow NH_2OH^+ + H_2O \ (1) \qquad \text{et} \qquad NH_2OH^+ \rightarrow NHOH + H^+$$
$$NH_3OH^+ + H \rightarrow NH_3^+ + H_2O \ (2).$$

Dans la réaction (2), le produit formé NH_2 (ou NH_3^+) serait un intermédiaire vers la réduction complète en NH_4^+. Ce radical NH_2 est bien connu en spectroscopie ; il a été admis par plusieurs auteurs et certaines de ses caractéristiques ont été calculées. Ainsi, par exemple, en phase gazeuse on a déterminé les valeurs des liaisons $NH_2^+ - H$ égale à 119 kcal et $NH_2 - H^+$ égale à 172 kcal ([34]).

On peut penser que le radical NHOH (*), formé par la réaction (1), conduit assez rapidement à la formation d'azote moléculaire à la suite d'une dimérisation ; mais l'interprétation complète des résultats néces-

([33]) M. Cottin, *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 917.

([34]) F. H. Field et J. L. Franklin, *Electron impact phenomena*, 1957, 349. Academic Press.

(*) La nature de ce radical NHOH nous a été suggérée par M. Haïssinsky au cours d'une réunion de travail.

site le passage par un intermédiaire monoazoté. Ce radical NHOH a été introduit par Abel ([35]) pour rendre compte de l'autodécomposition de l'hydroxylamine.

Ces deux réactions (1) et (2) et les produits formés seront étudiés plus en détail au cours de l'interprétation complète des résultats.

On est donc conduit à envisager l'action des deux radicaux formés NH_2 et NHOH : il semble que NHOH ne peut rompre aucune des liaisons de l'hydroxylamine, les réactions que l'on pourrait envisager n'étant pas vraisemblables ; la combinaison de deux radicaux NHOH conduit à l'azote par les réactions

$$NHOH + NHOH \rightarrow [N_2H_2(OH)_2] \rightarrow N_2 + 2H_2O. \qquad (4)$$

Le radical NH_2 peut certainement réagir sur l'hydroxylamine selon une réaction du même type que la réaction (1) :

$$NH_3OH^+ + NH_2 \rightarrow NH_3 + NH_2OH^+ \rightarrow NH_4^+ + NHOH. \qquad (3)$$

Par les réactions (1), (2), (3) et (4) on est donc amené à la transformation de l'hydroxylamine en ammoniaque et azote. Des expériences chimiques nous ont montré d'autre part que l'eau oxygénée diluée ne réagissait pratiquement pas sur les solutions 5.10^{-3} M d'hydroxylamine. Pour disparaître, l'eau oxygénée produite par la radiolyse de l'eau doit donc réagir sur un intermédiaire de la destruction de l'hydroxylamine. Nous avons envisagé les réactions de H_2O_2 soit sur NH_2 soit sur NHOH. Des expériences complémentaires qui seront décrites plus loin ont montré que la première réaction, si elle a probablement lieu, est moins rapide que la seconde. On peut expliquer la formation de $N_2O_2H_2$ par cette action de H_2O_2 sur le radical NHOH, à la façon du mécanisme de Fenton :

$$NHOH + H_2O_2 \rightarrow NOH + OH + H_2O$$

NOH réagit ensuite selon deux réactions dont l'importance relative dépend du *p*H des solutions :

$$(6) \qquad NOH + NOH \leftrightarrows N_2O_2H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$

$$(7) \qquad NOH + NH_2OH \rightarrow N_2 + 2H_2O.$$

La réaction (7) semble toutefois assez lente surtout en milieu acide.

Le système de ces sept réactions permet de rendre compte des effets observés, décrits précédemment et qui consistent essentiellement au grand rendement de décomposition de l'hydroxylamine attaqué à la fois par OH, par H et par NH_2, à la formation d'ammoniaque et d'azote comme produits principaux par la réaction (3) et, enfin, à la production moins important de N_2O.

([35]) Abel, *Monatsh.*, 1953, **84**, 527.

D'autre part, il faut lui ajouter pour expliquer les faibles rendements en milieu acide la réaction de recombinaison :

$$H_2O + NH_3^+ + NHOH \rightarrow NH_3OH^+ + NH_2OH. \qquad (8)$$

Nous verrons, en effet, qu'en ajoutant de l'eau oxygénée dans des conditions telles qu'elle réagisse avec NHOH, cette réaction est évitée et on retrouve un grand rendement en azote.

A *p*H 6-7, où le rendement est maximum on a les réactions :

$$(1) \quad NH_2OH + OH \rightarrow NHOH + H_2O$$
$$(2) \quad NH_2OH + H \rightarrow NH_2 + H_2O$$
$$(3) \quad NH_2OH + NH_2 \rightarrow NH_3 + NHOH$$
$$(4) \quad NHOH + NHOH \rightarrow N_2H_2(OH)_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$
$$(5) \quad NHOH + H_2O_2 \rightarrow NOH + H_2O + OH$$
$$(7) \quad NOH + NH_2OH \rightarrow N_2 + 2H_2O.$$

Il est difficile de donner la variation d'énergie libre correspondant à chacune de ces réactions, étant donné que nous ne connaissons pas la variation d'énergie libre de formation des différents radicaux libres.

Cependant, si nous admettons que l'énergie libre de formation d'une structure moléculaire instable est plus grande que l'énergie libre de formation d'une structure moléculaire voisine plus stable, nous pouvons penser que ces réactions sont thermodynamiquement possibles.

Ainsi, par exemple, considérons la réaction (5) : soit x l'énergie libre de formation de NHOH et y celle de NOH ; la variation d'énergie libre $\Delta F(5)$ correspondant à la réaction (5) sera :

$$\begin{aligned}\Delta F(5) &= \Delta F(NOH) + \Delta F(H_2O) + \Delta F(OH) - \Delta F(NHOH) - \Delta F(H_2O_2)\\ &= y - 56{,}7 + 8{,}5 - x + 31{,}5 \text{ kcal}\\ &= x - y - 16{,}7 \text{ kcal}.\end{aligned}$$

Comme NOH est plus stable que NHOH, nous pouvons penser que :

$$y - x < 0 < 16{,}7.$$

Il est donc vraisemblable que la réaction (5) est exothermique.

D'autre part, la formation d'oxyde azoteux à partir de l'acide hypoazoteux est favorisée par la présence d'acides. A *p*H 6-7, la vitesse de formation de N_2O devient très lente, ce qui explique que nous n'en avons trouvé que des traces à ces *p*H. Nous pouvons donc considérer que l'équilibre de la réaction (6) est uniquement déplacé du fait de la disparition de NOH par la réaction (7). Il reste, en outre, de l'eau oxygénée qui n'a pas réagi selon (5). Cette réaction (5) est probablement assez lente. Comme le rendement en ammoniaque est maximum, on admet que tous les radicaux NH_2 réagissent selon (3) et que (8) est négligeable, c'est-à-dire que NH_3^+ est en concentration très faible.

En utilisant la méthode d'étude cinétique introduite par Allen et Schwarz ([14]) on peut écrire que :

$$G(NH_2) = G(2) - G(3) = 0.$$

D'où :

$$G_H = G(NH_3) = 2{,}7.$$

La mesure de l'ammoniaque indique immédiatement le rendement G_H.

Ensuite :

$$G(NHOH) = G(1) + G(3) - 2G(4) - G(5) = 0$$
$$G(1) = 2G(4) = G(5) - G(3)$$

et :

$$G(N_2) = 2{,}7 = G(4) + G(7) = G(4) + G(5)$$

puisque :

$$G(NOH) = 0 \qquad G(4) = 2{,}7 - G(5)$$
$$G(1) = 5{,}4 - G(5) - 2{,}7 = 2{,}7 - G(5).$$

D'autre part, on a :

$$G_{OH} + G(5) = G(1)$$

et le rendement primaire en eau oxygénée :

$$G_{H_2O_2} = G(5) + G(H_2O_2)$$

d'où :

$$G(5) = G_{H_2O_2} - G(H_2O_2)$$

et :

$$G_{OH} = G(1) - H_{H_2O_2} + G(H_2O_2)$$
$$G_{OH} = 2{,}7 - G_{H_2O_2} + G(H_2O_2) - G_{H_2O_2} + G(H_2O_2) = 2{,}7 - 2G_{H_2O_2} + 2G(H_2O_2)$$
$$G_{OH} + 2G_{H_2O_2} = 2{,}7 + 0{,}8 = 3{,}5.$$

Cette valeur est aussi égale à $G_H + 2G_{H_2}$ que nous pouvons obtenir en admettant que le rendement mesuré en hydrogène de 0,42 est justement le rendement G_{H_2} :

$$G_H + {}_2G_{H_2} = 2{,}7 + 0{,}84 = 3{,}54.$$

Ceci conduit à une détermination du rendement de radiolyse de l'eau — $G_{(H_2O)}$ en milieu neutre.

Cette valeur de $3{,}5 \pm 0.1$ est en accord avec les estimations les plus récentes ([36]). Le rendement de décomposition de l'hydroxylamine s'écrit :

$$G(-NH_2OH) = 2G_H + G_{OH} + 2G_{H_2O_2} - 2G_{(H_2O_2)} = 8{,}1.$$

On peut remarquer que le schéma aurait pu être simplifié en identifiant la valeur trouvée $G(H_2O_2)$ au rendement primaire $G_{H_2O_2}$. On

([36]) A. O. Allen et H. A. Schwarz, *IIe Conférence de Genève*, 1958, **29**, 30.

trouverait alors $G_H = G_{OH} = 2{,}7$ et $G_{H_2O_2} = G_{H_2} = 0{,}4$. Mais les résultats obtenus à pH 4,4 nous obligent à envisager la réaction (5) et le passage par NOH.

En effet, pour ce pH, nous ne trouvons plus du tout d'eau oxygénée et par contre N_2O est produit avec un rendement compris entre 0,35 et 0,40. On sait par ailleurs que l'hydroxylamine est généralement oxydée en azote en milieu neutre et alcalin et en un mélange d'azote et de N_2O en milieu acide. Ceci conduit à penser que la dimérisation de NOH est favorisée aux faibles pH, tandis que la réaction (7) devient plus lente. Un autre facteur intervient. Le rendement en ammoniaque baisse de 2,7 à 2,3 par rapport au pH 6 et nous pensons que ceci provient de la réaction (8). On écrira alors :

$$NH_3OH^+ + OH \rightarrow NHOH + H_3O^+ \qquad (1)$$
$$NH_3OH^+ + H \rightarrow NH_3^+ + H_2O \qquad (2)$$
$$NH_3^+ \rightleftarrows NH_2 + H^+ \qquad (2\ bis)$$
$$NH_2 + NH_3OH^+ \rightarrow NH_4^+ + NHOH \qquad (3)$$
$$NHOH + NHOH \rightarrow N_2 + 2H_2O \qquad (4)$$
$$NHOH + H_2O_2 \rightarrow NOH + OH + H_2O \qquad (5)$$
$$2NOH \leftrightarrows N_2O_2H_2 \qquad (6)$$
$$H_2O + NH_3^+ + NHOH \rightarrow NH_3OH^+ + NH_2OH. \qquad (8)$$

On déduit de ce schéma :

$$G_{H_2O_2} = G(5) = 2G(6) = 0{,}7 \text{ à } 0{,}8$$
$$G(2) = G(3) + G(8) = G_H$$
$$G(1) = 2G(4) + G(5) + G(8) - G(3)$$

et :

$$G_{OH} + G(5) = G(1) \qquad G(4) = G(N_2) = 2{,}0$$
$$G_{OH} = 4{,}0 + G(8) - G(3).$$

D'où :

$$G_H - G_{OH} = 2G(3) - 4{,}0 = 0{,}6.$$

Le rendement de destruction d'hydroxylamine s'écrit :

$$G(-NH_2OH) = G(1) + G(2) + G(3) - 2G(8).$$

Comme :

$$G(2) = G(3) + G(8)$$

on obtient :

$$7{,}1 = G(1) + G(3) - G(8) = G_{OH} + G(5) + 4{,}6 - G(8)$$
$$G_{OH} - G(8) = 7{,}1 - 0{,}8 - 4{,}6 = 1{,}7.$$

On avait aussi :

$$G_H - G(8) = G(3) = 2{,}3.$$

D'où :

$$G_{OH} + G_H - 2G(8) = 4{,}0.$$

Si l'on reprend la valeur de G_H trouvée à *p*H 6, on obtient immédiatement :

$$G(8) = 2{,}7 - 2{,}3 = 0{,}4 \qquad G(3) = 2{,}3$$
$$G_{OH} = 2{,}1 \qquad G(4) = 2{,}0$$
$$G(1) = 2{,}1 + 0{,}75 = 2{,}85 \qquad G(5) = 0{,}75$$
$$G(2) = G_H = 2{,}7 \qquad G(7) = 0.$$

Au fur et à mesure que le *p*H baisse G(8) augmente aux dépens de G(3).

Il en résulte une chute des rendements d'ammoniaque et de décomposition d'hydroxylamine.

Lorsque le *p*H devient tel que la réaction (8) est totale, c'est-à-dire lorsque NH_2 est entièrement sous la forme NH_3^+, on arrive au schéma suivant :

$$NH_3OH^+ + OH \rightarrow NHOH + H_3O^+ \quad (1)$$
$$NH_3OH^+ + H \rightarrow NH_3^+ + H_2O \quad (2)$$
$$NHOH + NHOH \rightarrow N_2 + 2H_2O \quad (4)$$
$$H_2O + NH_3^+ + NHOH \rightarrow NH_3OH^+ + NH_2OH \quad (8)$$
$$NHOH + H_2O_2 \rightarrow NOH + OH + H_2O \quad (5)$$
$$2NOH \leftrightarrows N_2O_2H_2. \quad (6)$$

Mais ce mécanisme conduit à un excès de NH_3^+ puisque l'on obtient :

$$G(NH_3^+) = G_H - G(NHOH) + 2G(N_2) = G_H - G_{OH} + 2G(N_2).$$

On peut admettre que NH_3^+ réagit alors sur l'eau oxygénée, en compétition avec le radical NHOH :

$$NH_3^+ + H_2O_2 \rightarrow NHOH + H_3O^+ \quad (9)$$

ou bien sur NOH formé en excès suivant la réaction :

$$H_2O + NH_3^+ + NOH_3 \rightarrow NH_3OH^+ + NHOH \quad (10)$$

ce qui avec (5) revient à écrire la réaction (9). On obtient alors :

$$G(NH_3^+) = G(2) - G(8) - G(9) = 0$$
$$G(NH_3OH^+) = G(1) + G(2) - 2G(8) = 0{,}8$$
$$G(NHOH) = G(1) + G(9) - G(8) - G(5) - 2G(4) = 0$$
$$G(NOH) = G(5) - 2G(6) = 0 \qquad G(6) = G(N_2O) = 0{,}1$$
$$G(H_2O_2) = G(5) + G(9).$$

En adoptant la valeur de 0,8 pour le rendement de formation de l'eau oxygénée en milieu acide ([6]), on a :

$$G_H - G_{OH} = -(4G(N_2O) + 2G(N_2)) + 2G_{H_2O_2}$$
$$G_H - G_{OH} = 0{,}6.$$

La différence $G_H - G_{OH}$ doit être égale à $2(G_{H_2O_2} - G_{H_2})$. On trouve expérimentalement en effet :

$$G_{H_2O_2} - G_{H_2} = 0{,}8 - 0{,}47 = 0{,}33,$$

soit 0,66 comme différence.

Ces valeurs sont en assez bon accord avec la plupart des résultats trouvés en milieu acide, par exemple pour les solutions de sels cériques on trouve :

$G_H = 3{,}65$ $G_{OH} = 2{,}95$ $G_{H_2O_2} = 0{,}80$ et $G_{H_2} = 0{,}45$ soit $G_H - G_{OH} = 0{,}7$.

7) **Détermination du pK de $NH_3^+ \rightleftarrows NH_2 + H^+$. Cinétique de la formation de NH_3 et de la décomposition de NH_2OH.** — La compétition entre les réactions (3) et (8) dépend essentiellement de la forme sous laquelle se trouve le radical NH_2. On peut penser, en effet, que sous forme ionique NH_3^+, il ne peut pas réagir avec NH_3OH^+, en raison de la répulsion électrostatique des deux ions positifs. Comme la réaction (3) conduit seule à NH_4^+, on a vu que l'on pouvait calculer G(3) et G(8) et déterminer ainsi le rapport $\frac{G(3)}{G(8)} = \frac{[NH_2]}{[NH_3^+]}$ à divers pH. La courbe du rendement d'ammoniaque en fonction du pH a donc un point d'inflexion lorsque $NH_2 = NH_3^+$, c'est-à-dire si $G(3) = G(8)$. Ce point est voisin du pH 3,65, de sorte que l'on peut estimer que le pK de ce radical est aux environs de 3,65.

La réaction d'équilibre entre les deux formes du radical NH_2 s'écrit donc :

$$NH_3^+ \rightleftarrows NH_2 + H^+ \quad \text{avec} \quad \frac{[H^+][NH_2]}{[NH_3^+]} = K \quad p_K = 3{,}65$$

c'est-à-dire, en employant une notation classique :

$$\log_{10} \frac{[NH_2]}{[NH_3^+]} = p_H - p_K .$$

Le rapport $\frac{[NH_2]}{[NH_3^+]}$ donne numériquement l'importance relative des réactions (3) et (8). Les rendements initiaux seront donc fonction de ce rapport soit précisément du pH initial pH_0 des solutions irradiées. C'est ce que nous constaterons expérimentalement (fig. 12).

En considérant que la variation des rendements initiaux en fonction du pH ne dépend que de la compétition entre les réactions (3) et (8) c'est-à-dire du rapport $\frac{[NH_2]}{[NH_3^+]}$ nous pouvons expliquer quantitativement les résultats expérimentaux obtenus. Il faut d'abord remarquer que dans tous nos calculs précédents, nous avons considéré que la concentration dans la solution en radicaux NH_2 ou NH_3^+ était nulle ou très voisine de zéro ce qui est vrai. Mais le fait d'avoir un état stationnaire

implique que la vitesse de formation de ces radicaux $\frac{d[NH_2]}{dt}$ ou $\frac{d[NH_3^+]}{dt}$ est une quantité finie et non nulle.

Il en est de même pour le rapport $\frac{[NH_2]}{[NH_3^+]}$ qui bien qu'étant de la forme zéro sur zéro a une valeur déterminée en fonction du pH.

Considérons la réaction (3) : à chaque instant, la vitesse de formation de l'ammoniaque est égale à la vitesse de destruction du radical NH_2 soit finalement égale à sa vitesse de formation :

$$\frac{d(NH_3)}{dt} = \frac{d(NH_2)}{dt} \qquad (I)$$

D'après la réaction (2), la vitesse totale de formation des radicaux NH_2 et NH_3^+ est égale à la vitesse de formation des radicaux H :

$$\frac{d(NH_2)}{dt} + \frac{d(NH_3^+)}{dt} = \frac{d(H)}{dt}$$

et si D est l'énergie absorbée par unité de temps et par unité de volume (débit de dose absorbée) :

$$\frac{d(NH_2)}{D\,dt} + \frac{d(NH_3^+)}{D\,dt} = \frac{d(H)}{D\,dt} = G_H. \qquad (II)$$

Nous avons vu que la réaction d'équilibre entre les deux formes acide et basique du radical NH_2 conduit à l'équation :

$$\log_{10}\frac{[NH_2]}{[NH_3^+]} = p_H - p_K. \qquad (III)$$

Les trois équations ci-dessus permettent de rendre compte des rendements initiaux de formation de l'ammoniaque en fonction du pH initial. Nous pouvons écrire l'équation (III) :

$$0{,}434 \log_e \frac{[NH_2]}{[NH_3^+]} = p_H - p_K \quad \text{ou} \quad [NH_2] = [NH_3^+]e^{\frac{p_H - p_K}{0{,}434}}$$

d'où en différenciant par rapport au temps :

$$\frac{d(NH_2)}{dt} = \frac{d(NH_3^+)}{dt} e^{\frac{pH-pK}{0{,}43}} + (NH_3^+)e^{\frac{pH-pK}{0{,}43}} \times \frac{1}{0{,}43}\frac{dpH}{dt}.$$

On peut négliger le dernier terme de l'équation car (NH_3^+) est très petit si toutefois la variation du p_H en fonction du temps n'est pas très grande à l'instant considéré donc :

$$\frac{d(NH_2)}{dt} = \frac{d(NH_3^+)}{dt} e^{\frac{pH-pK}{0{,}43}} \quad \text{ou} \quad \frac{d(NH_3^+)}{dt} = \frac{d(NH_2)}{dt} e^{\frac{pK-pH}{0{,}43}}$$

et l'équation (II) peut s'écrire :

$$\frac{d(NH_2)}{Ddt} + \frac{d(NH_2)}{Ddt} e^{\frac{pK-pH}{0,43}} = G_H$$

d'où :

$$\frac{d(NH_2)}{Ddt} = \frac{G_H}{1 + e^{\frac{pK-pH}{0,43}}}$$

et d'après l'équation (I) :

$$G(NH_3) = \frac{G_H}{1 + e^{\frac{pK-pH}{0,43}}}$$

En utilisant les constantes déterminées expérimentalement ci-dessus $G_H = 2,7$ et $pK = 3,65$ nous pouvons comparer les résultats obtenus expérimentalement et ceux obtenus en appliquant l'équation ci-dessus :

Tableau IV

pH_0	$G(NH_3)$ mesuré	$G(NH_3)$ calculé
6	2,7	2,70
4,4	2,3	2,30
0,5	0,00	0,002

L'équation :

$$G(NH_3) = \frac{G_H}{1 + e^{\frac{pK-pH}{0,43}}}$$

peut s'écrire :

$$\frac{d(NH_3)}{dt} = \frac{DG_H}{1 + \exp\left(\frac{pK - pH}{0,43}\right)}.$$

L'intégration de cette équation différentielle nous permet de trouver l'expression analytique des courbes obtenues expérimentalement à condition de connaître la variation du pH en fonction du temps d irradiation.

Le pH varie au cours de l'irradiation car en transformant l'hydroxylamine en azote, nous libérons une quantité correspondante d'acide sulfurique.

D'autre part, nous transformons une partie de l'hydroxylamine de $p\mathrm{K} = 6$ en ammoniaque de $p\mathrm{K} = 9{,}2$. Pour les solutions à $p\mathrm{H}$ initial égal à 6, il y a en plus de la soude qui neutralise une partie de l'acide libéré. Enfin, ces solutions sont tamponnées autour du $p\mathrm{H}$ 6, par l'hydroxylamine elle-même. Le $p\mathrm{H}$ variera donc de la valeur initiale 6, d'abord lentement, puis plus rapidement jusqu'à une valeur finale où il ne variera que plus lentement.

Cette valeur finale du $p\mathrm{H}$ ne dépendra que de la concentration en acide sulfurique libre dont le $p\mathrm{K}$ de la deuxième acidité est 2. On peut calculer par exemple en se servant du graphique de Flood ([37]), que cette valeur finale sera voisine de 3. Expérimentalement, nous avons trouvé la variation donnée par la courbe en S de la figure 12.

En première approximation, et nous verrons qu'elle est suffisante, nous pouvons assimiler cette courbe à une droite.

En effet, la figure 12 montre que les rendements de formation de l'ammoniaque ne dépendent du $p\mathrm{H}$ de la solution que pour des $p\mathrm{H}$ compris entre 2,5 et 4,75.

D'autre part, les solutions irradiées à $p\mathrm{H}$ initial compris entre 4 et 7 voient leur $p\mathrm{H}$ diminuer au cours de l'irradiation jusqu'à une valeur limite voisine de 3,3. Il suffit donc que l'approximation analytique de la variation de $p\mathrm{H}$ en fonction du temps d'irradiation soit bonne pour les $p\mathrm{H}$ compris entre 3,3 et 4.75, ce qui est le cas pour la droite d'équation :

$$p\mathrm{H}_0 - p\mathrm{H} = \frac{3}{40}\,\mathrm{D}t \qquad \text{pour} \qquad 3{,}3 \leq p\mathrm{H} \leq 5.$$

Si nous portons cette expression dans l'équation différentielle ci-dessus nous obtenons :

$$\frac{d(\mathrm{NH_3})}{dt} = \frac{\mathrm{DG_H}}{1 + e^{\beta+\gamma t}} \qquad \text{avec} \qquad \begin{cases} \beta = \dfrac{p\mathrm{K} - p\mathrm{H}_0}{0{,}43} \\ \gamma = \dfrac{3\mathrm{D}}{40 \times 0{,}43} \end{cases}$$

d'où :

$$(\mathrm{NH_3}) = \mathrm{DG_H} \int_0^t \frac{dt}{1 + e^{\beta+\gamma t}}$$

et en intégrant le zéro à t :

$$\boxed{(\mathrm{NH_3}) = \mathrm{DG_H}\left[t + \frac{1}{\gamma}\log\frac{1 + e^{\beta}}{1 + e^{\beta+\gamma t}}\right]}$$

([37]) H. Flood, *Zeit. Electroch.*, 1940, **46**, 669.

Pour une solution de pH initial $p\mathrm{H}_0 = 6$, $e^{\beta} = \frac{1}{225}$ donc négligeable devant 1. Pour cette solution et pour un débit de dose absorbée de 8, exprimé en 10^{18} eV cm^{-1} h^{-1}, la concentration d'ammoniaque en 10^{16} mol cm^{-1} après un temps d'irradiation t en heures s'exprime :

$$(\mathrm{NH_3}) = 8\mathrm{G_B}\left[t - \frac{1}{1{,}39}\log\left(1 + e^{1{,}39t-5{,}4}\right)\right]$$

comme nous avons trouvé $\mathrm{G_H} = 2{,}7$:

$$(\mathrm{NH_3})_{\text{en } 10^{16} \text{ mol/cm}^3} = 21{,}6\, t_{\text{heures}} - 15{,}5 \log_e\left(1 + e^{1{,}39t-5{,}4}\right)$$

Tableau V

t	Dt	$(\mathrm{NH_3})_{calc.}$	$(\mathrm{NH_3})_{mes.}$
1	8	21,4	22
2	16	42,2	41
3	24	60,8	59
4	32	74,4	72
5	40	81,6	80

On voit sur le tableau, que cette fonction est en bon accord avec la courbe expérimentale jusqu'aux énergies absorbées égales à environ 40 10^{18} eV/cm^3.

A partir de ce point, la concentration en hydroxylamine n'est plus suffisante pour capter tous les radicaux, ce qui donne lieu à un abaissement supplémentaire des rendements.

A pH initial égal à 4,4, la variation du pH en fonction du temps d'irradiation peut être représenté approximativement par la fonction :

$$p\mathrm{H}_0 - p\mathrm{H} = 0{,}033\,\mathrm{D}t \qquad \text{avec} \qquad 3 < p_{\mathrm{H}} < 4{,}4$$
$$\text{ou} \qquad 0 < t < 5.$$

Dans les mêmes conditions que ci-dessus mais pour une solution de pH initial $p_{\mathrm{H}_0} = 4{,}4$, la quantité d'ammoniaque formée s'exprime en fonction du temps d'irradiation par l'équation :

$$(\mathrm{NH_3}) = \mathrm{DG_H}\left(t + \frac{1}{\gamma}\log\frac{1 + e^{\beta}}{1 + e^{\beta+\gamma t}}\right)$$

dans laquelle :

$$\mathrm{D} = 8 \qquad \mathrm{G_H} = 2{,}7 \qquad \gamma = 0{,}7 \qquad \text{et} \qquad \beta = -\frac{0{,}75}{0{,}4342} = -1{,}73$$

d'où :

$$(NH_3) = 21{,}6t + 5{,}03 - 30{,}8 \log_e (1 + e^{-1{,}73+0{,}7t})$$

Là encore on peut voir sur le tableau ci-contre que cette équation est en bon accord avec la courbe expérimentale.

TABLEAU VI (*a*)

t	$(NH_3)_{calc.}$	$(NH_3)_{exp}$
1	15,8	16
2	31,6	31
3	42,2	42
4	49,2	50

A partir de $t = 4$, on peut admettre que le pH ne varie plus et qu'il reste égal à environ 3,4. Dans ce cas, l'équation de la courbe devient :

$$(NH_3) = (NH_3)_{t=4} + G(NH_3)_{p_H=3,4} D(t - t_4)$$

soit :

$$(NH_3)_{t>4} = 49{,}2 + 7{,}75(t - 4)$$

ce qui reste en bon accord avec l'expérience comme le montre le tableau ci-contre :

TABLEAU VI (*b*)

t	$(NH_3)_{calc.}$	$(NH_3)_{exp.}$
5	57	58
6	64,7	65
7	72,4	72
8	80	78

Nous pouvons faire un calcul analogue pour rendre compte de la destruction de l'hydroxylamine, dans la mesure où la réaction (7) n'intervient pas, c'est-à-dire pour le pH initial de 4,4.

Nous avons en effet dans ce cas :

$$\begin{aligned} G(-NH_2OH) &= G(OH) + G_H + G(NH_3) - 2G(NH_3^+) \\ &= G_{H_2O_2} + G_{OH} + 2G_H - 3G(NH_3^+) \end{aligned}$$

$$G(-NH_2OH) = G_{H_2O_2} + G_{OH} + 2G_H - \frac{3G_H}{1 + e^{-\frac{(pK - pH)}{0,43}}}$$

En suivant le même mode de calcul que ci-dessus nous sommes conduits à l'équation :

$$-(NH_2OH)=(G_{H_2O_2}+G_{OH}-G_H)Dt+\frac{3G_HD}{\gamma}\log_e\left(\frac{1+e^{-\beta}}{1+e^{-\beta-\gamma t}}\right)$$

avec :

$$\beta=\frac{pK-p_{H_0}}{0,43}=-1,73$$

et :

$$\gamma=0,7$$

d'où :

$$-(NH_2OH)=175+0,96t-92,5\log_e(1+e^{1,73-0,7t}) \quad \text{pour} \quad 0<t<4$$

à partir de $t=4$, le pH ne variant presque plus, nous avons comme pour l'ammoniaque :

$$-(NH_2OH)=-(NH_2OH)_{t=}+G(-NH_2OH)_{p_H=3,4}D(t-4)$$

soit :

$$-(NH_2OH)=151,6+24(t-4) \qquad \text{pour} \qquad t>4.$$

Ces équations constituent une bonne représentation analytique des résultats expérimentaux comme le montre le tableau suivant :

TABLEAU VII

t	$-(NH_2OH)_{calc.}$	$-(NH_2OH)_{exp.}$	pH_0	$G(-NH_2OH)_{calc.}$	$G(-NH_2OH)_{exp.}$
1	52,0	51	6	8,1	8
2	96,0	94	4,4	7,0	7,1
3	129,0	126	3,4	3,0	—
4	151,6	151			
5	175,6	175			
6	199,6	196			

L'accord observé entre la courbe expérimentale exprimant la formation de l'ammoniaque en fonction de l'énergie absorbée dans la solution et l'expression analytique donnant cette formation en fonction du pH et de la dose absorbée justifie l'hypothèse suivant laquelle le fait fondamental provoquant la baisse de rendement de formation de l'ammoniaque est uniquement le partage du radical NH_2 entre sa forme neutre et sa forme ionisée, la forme neutre donnant seule naissance à l'ammoniaque.

D'autre part, l'équation analytique de la destruction de l'hydroxylamine montre que non seulement la forme ionisée ne réagit pas sur

l'hydroxylamine mais qu'il s'en reforme une partie égale à la quantité d'ions NH_3^+ formés. Enfin, cette étude permet d'affirmer que la réaction de l'eau oxygénée sur le radical NHOH est une réaction de type Fenton comme la réaction (5) et non la réaction globale conduisant à l'oxyde azotique :

$$NHOH + H_2O_2 \rightarrow NO + 2H_2O$$

que nous avions écrite dans une étude préliminaire ([38]).

II. — Action des rayons γ sur des solutions mixtes d'hydroxylamine et d'eau oxygénée.

Une des étapes du mécanisme de radiolyse de l'hydroxylamine consiste en l'action de l'eau oxygénée produite par le rayonnement γ sur certains intermédiaires. En particulier, on a pensé que la réaction (5) conduisait à NOH et que selon le pH, ce produit se dimérisait en N_2O ou réagissait à nouveau sur l'hydroxylamine. L'irradiation de solutions contenant à la fois l'hydroxylamine et de l'eau oxygénée pure nous a permis de vérifier l'existence de cette réaction (5).

En général, les solutions étaient préparées à partir d'eau oxygénée pure pour analyse « Merck », sans stabilisant, diluée dans de l'eau distillée quatre fois. Cependant, nous avons vérifié au cours d'un certain nombre d'expériences que les résultats étaient les mêmes que ceux obtenus avec des solutions diluées d'eau oxygénée préparées par synthèse selon la méthode suivante, introduite au laboratoire par M. Lefort. On faisait diffuser de l'hydrogène atomique produit par électrolyse à travers une cathode en feuille de palladium. De l'eau tridistillée dans laquelle barbote un courant d'oxygène est en contact avec le palladium et de l'eau oxygénée est formée par suite des réactions $H + O_2 \rightarrow HO_2$ et $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$. Ces solutions sont particulièrement pures. Lorsqu'on ne dépasse pas une concentration de 5.10^{-3} M en eau oxygénée, la réaction thermique de celle-ci sur l'hydroxylamine en solution diluée est extrêmement lente et nous avons pu la négliger devant les effets du rayonnement. Elle conduit selon nos expériences à pH 4 à N_2 et N_2O en parties égales et on peut l'écrire :

$$NH_2OH + H_2O_2 \rightarrow NOH + H_2O$$

$$NOH + NOH \leftrightarrows N_2O_2H_2 \rightarrow N_2O + H_2O \qquad (6)$$

$$NOH + NH_2OH \rightarrow N_2 + 2H_2O. \qquad (7)$$

On a pu calculer, d'après l'importance de l'effet prolongé sur les solutions d'hydroxylamine irradiées, que la concentration stationnaire

([38]) M. Lefort et X. Tarrago, *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **247**, 454.

que pouvait atteindre NOH est de l'ordre de 2 à 5.10^{-4} M. Etant donné que la concentration de l'hydroxylamine est ici de $5\ 10^{-3}$ M, le rapport des constantes de vitesse $\frac{k_6}{k_7}$ serait de l'ordre de 10 à ce *p*H, ce qui semble une valeur raisonnable.

Par contre, sous l'effet des rayonnements ionisants, comme il fallait s'y attendre l'eau oxygénée disparaît rapidement du moins à *p*H 4, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle elle réagit avec un des produits de décomposition de l'hydroxylamine. Comme cela ne peut être ni l'ammoniaque, ni N_2 ou N_2O, on ne peut guère envisager que les réactions sur NH_2 ou sur NHOH.

1. **Résultats à *p*H 4,4.** — Lorsqu'on irradie des solutions 5.10^{-3} M en hydroxylamine et 10^{-4} M en eau oxygénée, on observe principalement que le rapport $\frac{GN_2O}{GN_2}$ est plus grand que sans H_2O_2.

Il passe de 0,2 à environ 0,3. Le rendement en ammoniaque n'est pas modifié et celui de l'azote baisse légèrement.

Il fallait s'attendre à ce que l'eau oxygénée capte partiellement des radicaux OH et diminue ainsi l'attaque de l'hydroxylamine. L'augmentation relative de N_2O est un indice en faveur de la réaction (5).

Il faut augmenter la concentration en eau oxygénée pour arriver à diminuer de façon appréciable le rendement en ammoniaque. Cet effet peut être attribué à la réaction :

$$NH_2 + H_2O_2 \rightarrow NHOH + H_2O \qquad (9)$$

qui se décompose probablement en :

$$NH_2 + H_2O_2 \rightarrow NH_2OH + OH \qquad (9\ bis)$$
$$NH_2OH + OH \rightarrow NHOH + H_2O. \qquad (1)$$

Cependant, la réaction (9) ne semble pas avoir un rôle important aux faibles concentrations en H_2O_2 et l'eau oxygénée produite *in situ* au cours de la radiolyse de l'eau agit pratiquement totalement selon (5). Cette réaction est d'ailleurs probablement elle-même assez lente puisque à *p*H 6 elle est fortement concurrencée par la dimérisation de NHOH en N_2.

2. **Résultats en solution H_2SO_4 0,8 N.** — L'addition d'eau oxygénée aux solutions d'hydroxylamine 5.10^{-3} M et d'acide sulfurique 0,8 N, ne conduit à aucune réaction chimique mesurable tout au moins pour des durées analogues à celles des irradiations (quelques heures). Au bout de plusieurs jours on a pu mesurer la formation de nitrates. Par contre, sous l'effet des rayonnements, cette addition conduit à des résultats assez surprenants qui sont rassemblés sur la figure 13.

a) Lorsque la concentration en H_2O_2 est inférieure à 10^{-4} M, le rendement de décomposition de l'hydroxylamine est augmenté dès le début de l'irradiation comme on pouvait le prévoir en raison des réactions (5) et (9) qui sont accrues aux dépens de (8) puisque les quantités d'eau oxygénée et par suite de NOH sont plus grandes que lors d'irradiations d'hydroxylamine pure On devrait obtenir en principe un rendement maximum de destruction de l'hydroxylamine $G_{II} + G_{OH}$ avec les réactions :

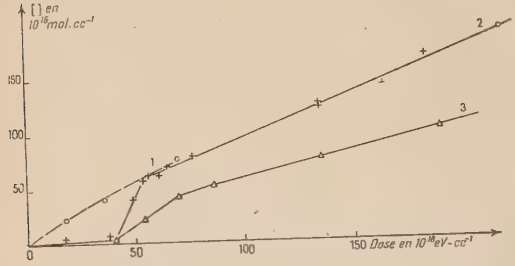


Fig. 13. — Destruction de l'hydroxylamine en solution 5.10^{-3} M dans H_2SO_4 0,8 N en présence d'eau oxygénée et en absence d'air ; concentration initiale d'eau oxygénée :

1 6.10^{-5} M 2 4.10^{-4} M
3 5.10^{-4} M.

(1) $NH_3OH^+ + OH \rightarrow NHOH + H_3O^+$
(2) $NH_3OH^+ + H \rightarrow NH_3^+ + H_2O$
(9) $NH_3^+ + H_2O_2 \rightarrow NHOH + H_3O^+$.

La réaction (9) étant équivalente à (5) + (10) si tout NOH réagit selon (10) $NOH + NH_3^+ \xrightarrow{H_2O} NHOH + NH_3OH^+$ et si par conséquent aucun N_2O n'est formé. On trouve une valeur initiale expérimentale assez peu précise étant donné que l'eau oxygénée se décompose rapidement. Nous avons donc essayé de préciser cette valeur en augmentant la concentration initiale en H_2O_2. Mais alors pour 5.10^{-4} M, on constate que l'hydroxylamine n'est plus détruite du tout pendant un temps d'irradiation assez important, puis après cette période d'induction, le rendement de destruction passe par un maximum d'environ 6 pour finalement reprendre la valeur de 0,8 obtenue dans les solutions irradiées sans addition d'eau oxygénée. Cette courbe en S a été obtenue avec deux concentrations initiales de H_2O_2 de 4.10^{-4} et 5.10^{-4} M et le point d'inflexion correspondant au rendement maximum semble se présenter toujours pour la même dose absorbée. La quantité d'eau oxygénée présente à ce moment est alors très faible et en tout cas inférieure à 10^{-5} M.

Pendant la période d'induction, l'eau oxygénée est détruite et sa concentration passe de 5.10^{-4} à une valeur légèrement inférieure à 10^{-4} M au départ de la destruction de l'hydroxylamine. Il semble donc que des concentrations inférieures à 10^{-4} M augmentent le rendement

alors que pour des valeurs cinq fois plus élevées, il y a un phénomène de protection. L'étude quantitative de la disparition de l'eau oxygénée pendant la période d'induction est délicate car les dosages ne peuvent être faits que par la méthode au titane peu sensible. En moyenne, le rendement est d'environ $G = 0{,}5$.

Enfin, si l'on augmente la concentration initiale en H_2O_2 dans de fortes proportions ($1{,}3 \cdot 10^{-3}$ M en H_2O_2 et $5 \cdot 10^{-3}$ en hydroxylamine) la protection de l'hydroxylamine est assurée même pour de très fortes doses absorbées et l'eau oxygénée n'est détruite qu'avec un rendement extrêmement faible (inférieur à 0,03).

Tout se passe comme si chacun des composants protégeait l'autre. L'hypothèse la plus simple consiste à penser qu'une compétition apparaît entre H_2O_2 et NH_3OH^+ pour l'hydrogène atomique et qu'à la réaction (2) il faut ajouter partiellement :

$$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH. \qquad (2')$$

La transformation de H en OH par la réaction (2′) tend à annuler la différence $G_H - G_{OH}$. A partir d'un certain rendement de la réaction (2′), on aura donc formation d'autant de NHOH (par OH) que de NH_3^+ (par H). Comme NH_3^+ ne peut réagir que sur NHOH à ce pH, l'hydroxylamine est entièrement reformée.

On remarque que la concentration en H_2O_2 après l'irradiation est sensiblement égale à la concentration initiale et que, par conséquent, la destruction globale de H_2O_2 est faible ou nulle. La réaction (2′) est donc probablement compensée par une ou plusieurs réactions de formation de H_2O_2. Bien qu'il soit difficile d'établir un mécanisme précis, on peut suggérer que le rendement de production d'eau oxygénée primaire, $G_{H_2O_2}$, compense le rendement de la réaction (2′).

III. — Action des rayons γ sur les solutions de N_2O.

L'action des rayons ionisants sur N_2O à l'état gazeux a été surtout étudiée par Wourtzel ([39]) en 1919 et plus récemment par Burt et Kircher ([40]). Le rendement G de décomposition de N_2O par les rayons α est d'environ 6,1 et par les rayons X de 14, mais il augmente encore lorsque la pression du gaz est abaissée à 50 mm de mercure. Les produits formés sont essentiellement NO et l'oxygène.

Lorsqu'on irradie des solutions d'hydroxylamine il se forme N_2O et on s'est demandé si la décomposition ultérieure dans la phase gazeuse était importante. Nous avons vérifié qu'elle était négligeable en irradiant des ballons contenant N_2O pendant le même temps que pour les

([39]) E. Wourtzel, *Le Radium*, 1919, **11**, 289.
([40]) B. P. Burt et J. F. Kircher, *Radiat. Res.*, 1958, **9**, n° 1, 1-12.

solutions et en analysant NO et O_2. Aux rayons γ, la dose absorbée dans la phase gazeuse est effectivement très faible devant celle absorbée dans les solutions. Par contre, N_2O n'est pas directement formé à partir de l'hydroxylamine et on pense que c'est d'abord l'acide hypoazoteux $N_2O_2H_2$ ou la nitramide NO_2NH_2 qui est produit à partir de l'intermédiaire NOH. Il était intéressant d'étudier les effets des rayons γ sur l'acide hypoazoteux, ou tout au moins sur les solutions aqueuses de N_2O. N_2O est très soluble dans l'eau ; Berthelot et Petit ([41]) semblent avoir écarté que la réaction $N_2H_2O_2 \rightarrow N_2O + H_2O$ soit réversible. Cependant Nichols et Derbigny ([42]) ont observé que lorsque N_2O était dissous on observait sa réduction par le chlorure stanneux en NH_3 et NH_2OH et ils concluent à un équilibre $N_2O + H_2O \rightleftarrows N_2O_2H_2$. Nous avons pu constater que les solutions dans lesquelles N_2O a été formé sont extrêmement difficiles à bien dégazer.

L'irradiation de solutions dans lesquelles la concentration en N_2O est de 2 à 3.10^{-4} molaire a conduit à la décomposition de N_2O avec un rendement voisin de $G = 3{,}0$. Les produits sont N_2 et O_2. Le rendement en hydrogène est anormalement faible ($G_{H_2} = 0{,}18$) même pour les faibles doses.

Même en ajoutant de l'oxygène, la radiolyse ne conduit ni aux nitrites, ni aux nitrates, ni à l'hydroxylamine. Il semble donc exclu que NO se soit formé comme c'est le cas lorsqu'on irradie N_2O à l'état gazeux, car en présence d'oxygène NO aurait conduit aux nitrates.

Le rendement de décomposition $G = 3$ ne peut s'expliquer par la dose absorbée directement par N_2O et il faut donc admettre que ce sont les produits radiolytiques de l'eau qui sont responsables de la radiodécomposition de N_2O en N_2 et O_2 on est donc tenté de penser comme Nichols et Derbigny qu'en dissolvant N_2O dans l'eau la réaction équilibrée $N_2O + H_2O \rightleftarrows N_2O_2H_2$ conduit à l'acide hypoazoteux et que ce sont les molécules de cet acide qui sont attaquées par les radicaux OH et l'hydrogène atomique.

En ce qui concerne les irradiations de solutions d'hydroxylamine, il apparaît que les effets secondaires des rayons γ sur N_2O formé sont négligeables puisqu'ils conduiraient à de l'oxygène et que ce gaz n'a pas été trouvé dans les produits d'irradiation de l'hydroxylamine.

On peut penser, par contre, que N_2O ou NOH réagit avec l'hydrogène. En effet, on a observé que le rendement en hydrogène initialement égal à 0,42 baissait très rapidement pour les solutions d'hydroxylamine à pH 4. Le rendement en N_2O baisse concurremment. A pH 6, où N_2O n'est pas formé, le rendement en hydrogène reste constant et égal à 0,42. Au contraire, dans les solutions d'hydroxylamine et d'eau oxygénée où le rendement initial en N_2O est plus élevé, la formation

([41]) Berthelot et Petit, *C. R.*, 1889, **109**, 93.
([42]) M. L. Nichols et I. A. Derbigny, *J. Phys. Chem.*, 1926, **30**, 491.

d'hydrogène s'incurve encore plus rapidement. Sans rayonnement, N_2O ne réagit de façon appréciable sur l'hydrogène moléculaire qu'à 500°, mais il est possible que dans l'eau irradiée, ce soit un intermédiaire résultant de la formation de NOH qui réagisse avec H_2.

IV. — Action des rayons γ sur des solutions de mélanges d'hydroxylamine, de nitrates et de nitrites.

Bien que l'étude de l'action des rayons γ sur des solutions de nitrites et de nitrates ait déjà été entreprise par plusieurs auteurs ([12]) ([13]) ([14]), il était intéressant d'examiner le comportement de solutions contenant à la fois l'hydroxylamine et les nitrates ou l'hydroxylamine et les nitrites, parce que, d'une part, de tels mélanges sont souvent formés au cours des réactions chimiques sur les composés de l'azote et, d'autre part, la présence d'un deuxième soluté capteur efficace de radicaux comme les nitrites ou les nitrates permettait d'espérer recueillir des confirmations sur le mécanisme proposé sur l'hydroxylamine au paragraphe 1[er] et en particulier sur les réactions (1) et (2).

1) **Effets des ions nitrates sur la radiolyse de l'hydroxylamine.** — Plusieurs auteurs ont mis en évidence la grande réactivité des nitrates et de l'hydrogène atomique. C'est ainsi que Mahlman et Boyle ([16]) ont montré que pour des solutions $4 . 10^{-2}$ M en NO_3^- la concentration est déjà suffisante pour que ce soluté entre en compétition pour empêcher la réaction de combinaison conduisant à H_2. Schwarz et Salzman ([15]) ont repris cette suggestion et ont introduit la réaction $NO_3^- + H$ dans leur système d'équations, en compétition avec :

$$H + NO_2 \rightarrow NO + OH^- \quad \text{et} \quad H + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O.$$

Nous espérions donc, en ajoutant des nitrates à l'hydroxylamine, supprimer ou diminuer l'action des H sur l'hydroxylamine et par suite abaisser ou annuler le rendement de formation d'ammoniaque. Les résultats sont cependant moins nets que ce qu'on pouvait espérer. On peut les énoncer qualitativement comme suit, au moins pour $5 . 10^{-4}$ M en NO_3^- initialement :

Le rendement de destruction d'hydroxylamine est bien abaissé et le rôle protecteur des nitrates est indiscutable.

Le rendement en ammoniaque est diminué sans toutefois être annulé.

Le fait le plus surprenant est que les nitrates ne sont pas détruits et qu'au contraire on observe leur formation avec un rendement très faible, il est vrai.

Plus la concentration en nitrates ajoutés est grande, plus les effets décrits ci-dessus sont accentués comme le tableau l'indique :

TABLEAU VIII

Solution	— $G(NH_2OH)$	$G(NH_3)$	$G(NO_3^-)$
NH_2OH 5.10^{-3} M	7,1	2,3	0
NH_2OH 5.10^{-3} M NO_3^- 5.10^{-4} M	4,7	1,2	0,04
NH_2OH 5.10^{-3} M NO_3^- 5.10^{-3} M	1,5	0,5	0,08

D'autre part, on peut remarquer sur les courbes que les rendements restent constants jusqu'à des doses absorbées élevées (60.10^{18} eV/cm³ pour NH_2OH et 100.10^{18} eV/cm³ pour NH_3) c'est-à-dire que les ions nitrates introduisent dès le début, des réactions inverses qui n'apparaissent dans les solutions pures de NH_2OH qu'au fur et à mesure de l'irradiation (fig. 14 et 15).

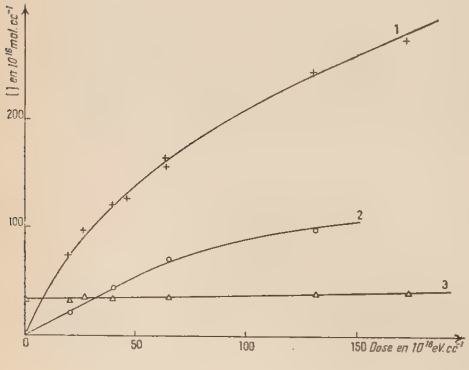


Fig. 14.

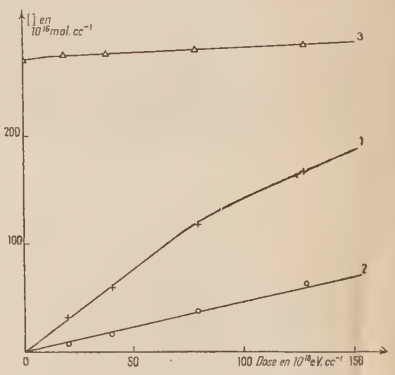


Fig. 15.

Fig. 14. — Effets des γ sur le mélange NH_3OH^+ 5.10^{-3} M — NO_3^- 5.10^{-4} M en absence d'air :
1 NH_3OH^+ détruite 2 NH_4^+ formé 3 NO_3^- présent.

Fig. 15. — Effets des γ sur le mélange NH_3OH^+ 5.10^{-3} M — NO_3^- 5.10^{-3} M en absence d'air :
1 NH_3OH^+ détruite 2 NH_4^+ formé 3 NO_3^- présent.

Seconde remarque, on a pu détecter la présence de nitrites après l'irradiation. La concentration ne dépasse jamais quelques 10^{-6} molaire,

mais il semble très nettement que les nitrites sont formés comme étape intermédiaire. Nous avons donc été amenés à étudier l'influence des ions nitrites sur l'hydroxylamine irradiée.

2) **Effet de la présence de nitrites.** — Les nitrites réagissent thermiquement sur l'hydroxylamine pour donner de l'oxyde azoteux suivant la réaction connue :

$$NH_2OH + NO_2H \rightarrow N_2O + 2H_2O.$$

Cette réaction est rapide lorsque les concentrations des deux composés sont grandes, c'est-à-dire plus de 0,1 M.

Cependant, si la concentration d'hydroxylamine est 5.10^{-3} M et celle de nitrites 5.10^{-4} M, la réaction est assez lente pour permettre l'étude de réactions plus rapides se superposant à la réaction thermique. Mais elle est tout de même assez rapide pour nous obliger à faire une correction d'après les indications de témoins. En outre, comme les dégazages des solutions d'hydroxylamine durent longtemps, nous avons été obligés de faire les dégazages des solutions d'hydroxylamine et des solutions de nitrites séparément et de les mélanger sous vide juste avant l'irradiation.

Nous avons étudié l'effet chimique des nitrites sur l'hydroxylamine à différentes concentrations de façon à pouvoir en tenir compte au cours de l'irradiation. Les résultats donnés sont défalqués de l'action thermique des nitrites sur l'hydroxylamine.

Nous avons irradié des mélanges : 10^{-3} M en NH_2OH et 5.10^{-4} M en NO_2H, 5.10^{-3} M en NH_2OH et 10^{-3} M en NO_2H, 5.10^{-3} M en NH_2OH et $5\ 10^{-4}$ M en NO_2H.

Pour un mélange où la concentration en NO_2H est 10^{-3} M, les résultats ne sont pas très précis du fait de l'importance de la réaction chimique thermique et de ce que les nitrites interfèrent dans presque tous les dosages de la phase aqueuse. Cependant, ils confirment ceux obtenus à partir du mélange 5.10^{-4} M en nitrites dans ce sens qu'ils montrent que l'action des nitrites dans les mélanges irradiés est déjà maximum pour des concentrations 5.10^{-4} M en nitrites ce qui explique que les rendements ne dépendent pas de la dose tant qu'il y a des nitrites.

Les résultats quantitativement utilisables sont obtenus pour les solutions 5.10^{-3} M en NH_2OH et 5.10^{-4} M en NO_2^-. Les rendements initiaux obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau IX

$-G(NH_2OH)$	$-G(NO_2H)$	$G(NH_3)$	$G(NO_3^-)$	$G(N_2O)$	$G(N_2)$	$G(H_2)$	$G(H_2O_2)$
2,35 ± 0,15	1,5 ± 0,02	1,98 ± 0,02	1,50 ± 0,02	0,12 ± 0,025	< 0,03	0,42 ± 0,01	0,72 ± 0,02

S'il se forme d'autres composés, ils ne peuvent exister qu'à l'état de traces du fait que l'azote disparu sous forme d'hydroxylamine et nitrite est retrouvé dans les autres composés de l'azote mesurés.

Les résultats les plus importants sont les suivants (fig. 16) :

a) Tout d'abord, l'action des nitrites est beaucoup plus importante

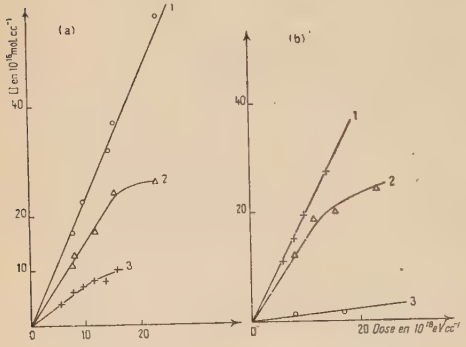


Fig. 16. — Effets des γ sur le mélange NH_3OH^+ $5 \cdot 10^{-3}$ M — NO_2^- $4{,}7 \cdot 10^{-4}$ M en absence d'air :

a) 1 NH_3OH^+ détruite.
2 NO_2^- détruit.
3 H_2O_2 formé.

b) 1 NH_4^+ formé.
2 NO_3^- formé.
3 N_2O formé.

sous l'effet du rayonnement que sans rayonnement. Les nitrites réagissent donc sur des radicaux formés au cours de l'irradiation.

b) D'autre part, il ne se *forme plus d'azote moléculaire*, c'est-à-dire que les réactions (1) et (3) sont donc supprimées du fait de la présence de nitrite.

c) Enfin, *l'eau oxygénée formée n'est pas décomposée*, ce qui n'est pas le cas en absence de nitrite.

d) Les courbes obtenues à la concentration 10^{-3} M et $5\ 10^{-3}$ M en hydroxylamine montrent que les nitrites affectent beaucoup plus la formation des produits résultant de l'action du radical OH sur l'hydroxylamine que la formation des produits de réduction dus aux radicaux H ce qui est entièrement conforme au fait que les nitrites, dès la concentration $5\ 10^{-4}$ M sont de bons capteurs de OH et moins bons capteurs de H comme l'ont montré Schwarz et Allen ([14]) et Schwarz et Salzman ([15]).

Nous pouvons donc valablement admettre que les nitrites agissent soit sur les radicaux OH, soit sur le radical NHOH résultant de l'action des radicaux OH sur l'hydroxylamine, ce qui revient exactement au même, suivant les réactions :

$$NO_2H + OH \rightarrow NO_2 + H_2O \qquad (11)$$

ou les deux réactions équivalentes :

$$NH_2OH + OH \rightarrow NHOH + H_2O \qquad (1)$$
$$NHOH + NO_2H \rightarrow NH_2OH + NO_2. \qquad (11\ bis)$$

Schwarz et Salzman [15] ont calculé le rapport des constantes de vitesse des réactions mettant en jeu, d'une part, les atomes H et, d'autre part, les nitrates et les nitrites : ils ont trouvé que l'action des atomes H est environ deux fois plus rapide sur les nitrates que sur les nitrites.

Comme on a trouvé que l'action des nitrates sur le rendement en ammoniaque est déjà importante à la concentration 5.10^{-4} M, il faut penser qu'à cette concentration, il y aura aussi compétition entre les nitrites et l'hydroxylamine pour la capture des atomes H. Cette compétition aura lieu suivant les réactions :

$$NH_3OH^+ + H \rightarrow NH_2 + H_2O + H^+ \qquad (2)$$
$$NO_2H + H \rightarrow NO + H_2O. \qquad (12)$$

Nous sommes ainsi amenés à envisager l'action du radical NH_2 sur les nitrites et sur l'hydroxylamine.

Sur l'hydroxylamine, l'action du radical NH_2 a déjà été envisagée, nous l'avons écrite suivant la réaction (3) :

$$NH_2 + NH_2OH \rightarrow NH_3 + HONH \qquad (3)$$

mais en lui ajoutant la réaction (11 *bis*) :

$$NHOH + NO_2H \rightarrow NH_2OH + NO_2$$

nous voyons que tout revient à écrire simplement que le radical NH_2 réagit sur les nitrites en totalité suivant la réaction :

$$NH_2 + NO_2H \rightarrow NH_3 + NO_2. \qquad (13)$$

Au cours de l'irradiation, il se formerait donc une quantité relativement importante de peroxyde d'azote et, en moins grande quantité, de l'oxyde azotique. Comme au cours de l'analyse nous n'avons pas trouvé ces deux gaz, nous avons pensé qu'ils réagissent suivant les réactions admises par Allen et Schwarz dans leur étude des nitrites :

$$H_2O + NO + NO_2 \rightarrow 2NO_2H \qquad (14)$$
$$2NO_2 + H_2O \rightarrow NO_2H + NO_3^- + H^+. \qquad (15)$$

Ces réactions expliquent les résultats obtenus si nous ajoutons les réactions (16) et (6) :

$$NH_2OH + NO_2 \rightarrow NO + NOH + H_2O \qquad (16)$$
$$2NOH \rightleftarrows N_2O_2H_2 \rightarrow N_2O + H_2O. \qquad (6)$$

3) **Interprétation quantitative des résultats sur les nitrites à *p*H 4,4.** — En irradiant l'hydroxylamine en présence de nitrites à $pH = 4,4$, nous avons obtenu, en présence ou absence d'air, un rendement de formation d'eau oxygénée égal à $0,72 \pm 0,02$. Le schéma de réactions expliquant les résultats obtenus en irradiant des mélanges nitrites-hydroxyl-

amine ne fait pas intervenir l'eau oxygénée. Si ce schéma correspond bien à la réalité, le rendement d'eau oxygénée mesuré est donc le rendement de formation primaire d'eau oxygénée par radiolyse de l'eau. D'autre part, nous avons vu que le rendement de formation d'hydrogène moléculaire G_{H_2} est égal à 0,42.

Comme :

$$G(-H_2O) = G_H + 2G_{H_2} = G_{OH} + 2G_{H_2O_2}$$

ou :

$$G_H - G_{OH} = 2(G_{H_2O_2} - G_{H_2}) = 2(0,72 - 0,42)$$

nous avons :

$$G_H - G_{OH} = 0,60 \pm 0,06$$

et, en utilisant la valeur de $G_H = 2,7$ ou celle de $G_{OH} + 2G_{H_2O_2} = 3,54$ trouvées pour l'hydroxylamine seule, on a encore :

$$G_{OH} = 2,7 - 0,6 = 2,1 \pm 0,16 \quad \text{ou} \quad G_{OH} = 3,54 - 2 \times 0,72 = 2,1 \pm 0,15.$$

Ces valeurs sont en bon accord avec le schéma de réactions écrit ci-dessus pour les nitrites et avec le schéma de l'hydroxylamine.

En effet, les résultats obtenus en irradiant des mélanges d'hydroxylamine et de nitrites permettent de calculer $G_H - G_{OH}$ avec toutefois une précision moins bonne qu'en mesurant l'eau oxygénée et l'hydrogène.

Nous avons, en effet, les huit réactions écrites ci-dessous :

$$NH_3OH^+ + H \rightarrow NH_2 + H_2O + H^+ \qquad (2)$$
$$NO_2H + H \rightarrow NO + H_2O \qquad (12)$$
$$NO_2H + OH \rightarrow NO_2 + H_2O \qquad (11)$$
$$NH_2 + NO_2H \rightarrow NH_3 + NO_2 \qquad (13)$$
$$NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2NO_2H \qquad (14)$$
$$2NO_2 + H_2O \rightarrow NO_2H + NO_3^- + H^+ \qquad (15)$$
$$NH_3OH^+ + NO_2 \rightarrow NO + NOH + H_3O^+ \qquad (16)$$
$$2NOH \leftrightarrows N_2O_2H_2. \qquad (6)$$

En opérant comme nous avons fait plus haut, à ces huit réactions correspondent les équations suivantes :

$$G(-NH_3OH^+) = G(2) + G(16)$$
$$G(-NO_2H) = G(12) + G(11) + G(13) - 2G(14) - G(15)$$
$$G(NO_2) = G(11) + G(13) - G(14) - 2G(15) - G(16) = 0$$
$$G(NO) = G(12) + G(10) - G(14) = 0$$
$$G(NH_2) = G(9) - G(13) = 0$$
$$G(NH_3) = G(13)$$
$$G(NO_3^-) = G(15)$$
$$G(NOH) = G(16)$$

d'où :

$$G_H - G_{OH} = 2(G(NH_3) - G(NOH) - G(NO_3^-)).$$

Nous avons trouvé expérimentalement :

$$G(NH_3) = 1,98 \pm 0,02$$
$$G(NO_3^-) = 1,50 \pm 0,02$$
$$G(NOH) = 2G(N_2O) = 0,24 \pm 0,05$$

d'où :

$$G_H - G_{OH} = 0,5 \pm 0,2.$$

Ces valeurs donnent pour $G_H - G_{OH}$ une valeur un peu faible par rapport à celle trouvée à partir du rendement de formation de l'eau oxygénée et de l'hydrogène moléculaire, mais la précision est bien moins bonne. Nous considérons donc la valeur de $0,60 \pm 0,06$ pour $G_H - G_{OH}$ comme la plus précise ce qui nous conduit à choisir dans les limites permises par les marges d'erreur les valeurs suivantes :

$G(-NH_2OH)$	$G(-NO_2H)$	$G(NH_3)$	$G(NO_3^-)$	$G(NOH)$
2,20	1,50	2,00	1,50	0,20

En portant les valeurs de G_H et G_{OH} dans le système ci-dessus nous pouvons calculer la participation de chaque réaction dans le système total.

Nous avons ainsi dans le mélange nitrites-hydroxylamine :

$$G(2) = 2$$

et :

$$G(12) = 0,7.$$

D'autre part, on montre facilement que dans le cas où il y a compétition pour la capture des radicaux entre deux solutés, la vitesse de réaction entre les solutés et le radical est telle que l'équation suivante est vérifiée :

$$G_2(-NH_3OH^+) = \frac{K_2(NH_3OH^+)}{K_2(NH_3OH^+) + K_{12}(NO_2H)} \times G_H$$

où les quantités entre crochets sont les concentrations respectives des différentes substances et K_2 et K_{12} les constantes de vitesse des réactions (2) et (12). En donnant aux différents facteurs leurs valeurs calculées ci-dessus nous avons :

$$\frac{K_{12}}{K_2} \neq 2.$$

L'hydroxylamine serait donc un capteur d'atomes H deux fois moins efficaces que les nitrites et en comparant ces résultats avec ceux trouvés par Schwarz et Salzman dans l'étude des nitrites, nous en déduisons que l'eau oxygénée est un capteur de H 6 fois plus efficace que l'hydroxylamine.

Cette estimation est confirmée par les résultats obtenus sur l'influence des ions nitrates. En effet, d'après Schwarz et Salzman ([15]) les nitrates

sont sensiblement aussi bon capteurs d'atomes H que l'eau oxygénée. L'addition de NO_3^- à une concentration égale à celle de l'hydroxylamine devrait donc réduire l'attaque de NH_2OH par H d'un facteur voisin de 6 et faire passer le rendement de l'ammoniaque à $G_H/6$. On trouve expérimentalement dans ces conditions $G_{(NH_3)} = 0{,}45$ qui est égal à $G_H/6 = \frac{2{,}7}{6}$.

V. — Irradiation en présence d'oxygène de solutions d'hydroxylamine, de nitrites et de nitrates.

Les expériences qui vont être décrites maintenant permettent difficilement de conduire à un schéma complet des réactions car l'analyse de la phase gazeuse n'a pu être faite.

Les solutions aérées d'hydroxylamine sont décomposées à pH 4,4 par le rayonnement γ et les deux principaux produits décelés sont l'ammoniaque et les nitrates. Etant donné que leur somme est inférieure aux quantités d'hydroxylamine détruites un ou plusieurs composés gazeux

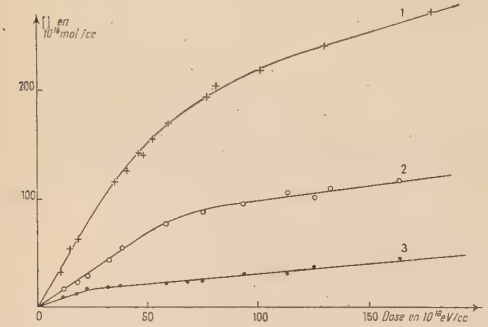


Fig. 17. — Hydroxylamine 5.10^{-3} M, action des γ en présence d'air :

1 NH_3OH^+ détruite.
2 NH_4^+ formé.
3 NO_3^- formé.

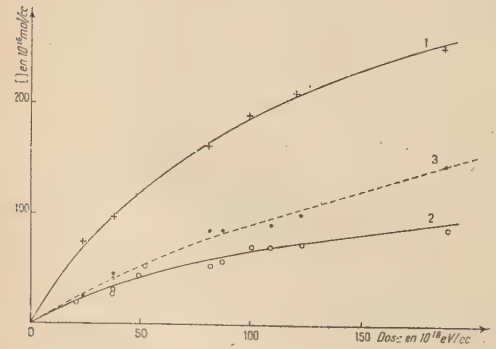


Fig. 18. — Hydroxylamine 5.10^{-3} M : action des γ sur la solution saturée d'oxygène :

1 NH_3OH^+ détruite.
2 NH_4^+ formé.
3 NO_3^- formé.

sont formés. On a détecté en outre des traces de nitrites aux faibles doses.

Le rendement de destruction augmente lorsque la concentration initiale passe de 10^{-3} M à 5 10^{-3} M, puis reste constant au moins jusqu'à 10^{-2} molaire, comme en absence d'air. Les rendements de formation de NH_3 et de NO_3^- et le rendement de destruction de NH_3OH^+ restent constants en début d'irradiation puis les courbes s'incurvent pour les doses fortes (fig. 17).

Lorsqu'on fait barboter de l'oxygène pendant l'irradiation dans la solution, le rendement de destruction d'hydroxylamine est deux fois plus faible qu'en absence d'air, celui de formation d'ammoniaque est également diminué d'un facteur voisin de 2. La formation de nitrates reste constante avec un rendement de 1,1, comme on peut le voir sur la figure ci-contre (fig. 18).

Dans le tableau suivant on a rassemblé les rendements obtenus sous barbotage d'oxygène et simplement pour des solutions normalement irradiées à l'air :

Tableau X

	$-G_i(NH_2OH)$	$G_i(NH_3)$	$G_i(NO_3^-)$
Oxygène . .	3,5	1,0	1,1
Air. . . .	3,5	1,45	0,84
Vide . . .	7,1	2,3	0

On peut voir que la concentration en oxygène dans la solution a une influence à la fois sur la formation d'ammoniaque et sur la formation de nitrates.

D'autre part, lorsqu'on examine la courbe de la formation des nitrates dans les solutions aérées, on observe un changement de pente après lequel le rendement devient nettement plus faible. Ce changement de pente est lié à une concentration en oxygène minimum. Tant que cette concentration est suffisante, le rendement en NO_3^- reste constant ; comme l'oxygène disparaît au cours de l'irradiation à un taux plus rapide que celui de la redissolution, le rendement en nitrates après épuisement de l'oxygène dissous prend une valeur qui est directement liée à la vitesse de diffusion de l'oxygène dans l'eau. On a fait varier cette vitesse par rapport au débit de dose (dose absorbée par seconde), soit en diminuant ce débit, soit en faisant varier la température et la surface de contact avec l'air de la solution. On a constaté que le rendement augmente quand la vitesse de diffusion de l'oxygène dans l'eau augmente.

Il semble donc qu'une compétition ait lieu entre l'oxygène et un produit intermédiaire de la radiolyse.

Addition de nitrites. — Comme en l'absence d'air, nous avons irradié des solutions mélanges d'hydroxylamine 5.10^{-3} M et de nitrites 7.10^{-4} M. La réaction thermique n'est pas modifiée par la présence d'oxygène.

La radiolyse de l'hydroxylamine est nettement diminuée. Des nitrates sont formés avec un rendement sensiblement égal à celui de la destruction des nitrites et l'ammoniaque produit est légèrement inférieur à l'hydroxylamine détruite, si bien que le rendement des produits gazeux est faible ou nul. L'eau oxygénée produite par le rayonnement ne semble pas être détruite et le rendement trouvé est le même qu'en absence d'air, soit $G(H_2O_2) = 0{,}72$.

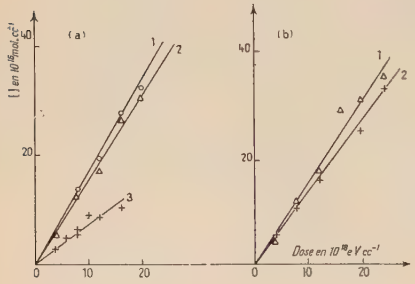


Fig. 19. — Effets des γ sur le mélange NH_3OH^+ 5.10^{-3} M — NO_2^- 7.10^{-4} M en présence d'air :

a) 1 NH_3OH^+ détruite.
2 NO_2^- détruit.
3 H_2O_2 formé.

b) 1 NO_3^- formé.
2 NH_4^+ formé.

On peut voir sur la figure 19 que les rendements restent constants et que la protection de l'hydroxylamine par les nitrites réduit le rendement $G(-NH_2OH)$ à 1,7. Il est probable qu'avec une concentration en nitrites plus importante on le diminuerait encore, mais alors la réaction thermique des nitrites sur l'hydroxylamine devient trop importante.

On remarquera aussi que pour la formation des nitrates, il n'y a plus de variation brusque de pente et que la concentration en oxygène ne contrôle donc plus cette formation. Il est probable que les nitrates ne sont plus produits à partir d'un dérivé de radiolyse de l'hydroxylamine et de l'oxygène, mais au contraire qu'ils sont formés à partir des nitrites. En absence d'air, on a trouvé que l'action des radicaux OH sur l'hydroxylamine conduisait à HNOH et ensuite à N_2. L'addition de nitrites supprime la production d'azote et par conséquent cette production transitoire de HNOH. On est donc en mesure de penser que l'oxygène réagit sur ce radical HNOH pour conduire à NO_2 et aux nitrates lorsque l'hydroxylamine est seule.

VI. — Le rendement de décomposition de l'eau en milieu neutre.

Bien qu'apparemment assez complexes les résultats que nous avons obtenus sur les solutions aqueuses d'hydroxylamine et sur les mélanges d'hydroxylamine et de nitrites permettent, comme on l'a vu, d'accéder à une mesure des rendements de décomposition de l'eau et de formation des divers produits primaires G_H, G_{H_2}, etc...

Alors que de nombreuses déterminations ont été obtenues avec des systèmes très différents en milieu acide (H_2SO_4 0,8 N), peu de valeurs sont données en milieu neutre et très peu de systèmes ont, jusqu'ici, pu conduire par eux-mêmes à la détermination de l'ensemble des valeurs G_H, G_{H_2}, G_{OH} et $G_{H_2O_2}$.

Dans le tableau ci-joint nous avons essayé de rassembler les divers rendements obtenus sous forme soit de $G(-H_2O)$ soit $G_H + G_{OH}$. On peut se rendre compte de certains désaccords et les valeurs correspondant à l'hydroxylamine sont parmi les plus faibles. Notre résultat est cependant très proche des valeurs indiquées récemment par Allen comme les plus probables ([36]) et qui correspondent, d'une part, aux données d'Allen et Holroyd ([45]) sur l'irradiation d'eau pure saturée d'oxygène et, d'autre part, à celles d'Hochanadel ([28]) qui a mesuré H_2O_2 dans l'eau irradiée sous atmosphère mixte d'hydrogène et d'oxygène.

Si l'on excepte le cas des solutions d'acide formique ([48]), toutes les études menées jusqu'ici montrent que $G(-H_2O)$ est très nettement plus faible en milieu neutre que dans les solutions d'H_2SO_4. Cette diminution se traduit sur tous les rendements mais particulièrement sur G_H et sur G_{OH}, les rendements des produits moléculaires étant nettement moins abaissés. Les déterminations faites soit sur l'hydroxylamine soit sur le mélange hydroxylamine-nitrite confirment tout à fait cette constatation. Si l'on prend les valeurs les plus récentes obtenues en milieu acide ([6]), on peut voir dans le tableau l'importance de cet effet.

On a avancé plusieurs essais d'explications qualitatives de ces différences. Malheureusement on ne peut être assuré complètement qu'elles soient dues aux changements de *p*H, les ions HSO_4^- pouvant, au moins dans certains cas avoir une influence. Sworski ([54]) a par exemple suggéré qu'ils réagiraient avec OH pour conduire à HSO_4 et que ce dernier radical puisse avoir une réactivité différente de celle de OH, au moins vis-à-vis de certains solutés comme l'acide formique.

([54]) T. J. Sworski, *Rad. Res.*, 1957, **6**, 645.

TABLEAU XI. — *Rendements de décomposition de l'eau pH de 2,5 à 8.*

Solutions aqueuses étudiées	Effet mesuré	G_{H_2}	$G_{H_2O_2}$	G_H	G_{OH}	$G_H + G_{OH}$	$-G_{H_2O}$	Références
KI, KBr, KNO_2.	Mesure de H_2	0,45						[43]
$Br^- + O_2$	Mesure de H_2O_2		0,68					[44]
Eau + O_2 et + Br^-	Mesure H_2O_2		0,71					[45]
Eau + O_2 + H_2.	$G(H_2O_2) = 3,2$	0,46		2,74			3,66	[28]
	$G(-O_2) = 2,74$							
Eau + O_2 + H_2 et eau + O_2 . . .	Mesure de H_2O_2	0,42	0,7	2,74	2,2	4,94	3,6	[36]
Nitrites	Mesure de H_2O_2 et NO_3^- et H_2	0,42	0,71					
Benzène	Mesure de phénol et H_2 et H_2O_2	0,41	0,61	3,04	2,64	5,68	3,86	[46]
Hydrazine	Mesure de $G(N_2)$							[10]
Hydrazine + O_2.	Mesure de H_2O_2		0,7			5,0		[11]
Échange D_2, H_2O	Mesure d'échange			2,7				[47]
Acide formique + O_2 à $pH > 2,7$. .	Mesure de H_2, CO_2	0,4	0,4	3,0	3,0	6,0	3,8	[48]
Acrylamide	Mesure de H_2O_2		0,8					[49]
Acrylonitrile.	Mesure de H_2	0,38						[50]
Réduction vanadium $pH > 2$. . .						5,5		[51]
Arsénite pH 2 à 7	Mesure arséniate					5,0		[52]
Éthanol				2,9	2,9			[53]
Hydroxylamine pH 4 et 6	Mesures N_2, NH_3, H_2, H_2O_2	0,42	0,72	2,7	2,1	4,8	3,55	Présent travail
Hydroxylamine + nitrites. . . .	Mesures H_2O_2 et H_2	0,42	0,72					

(43) H. A. SCHWARZ, A. O. ALLEN et J. P. LOSEE, *J. A. C. S.*, 1954, **76**, 4693.
(44) T. J. SWORSKI, *J. A. C. S.*, 1954, **76**, 4687.
(45) A. O. ALLEN et R. A. HOLROYD, *J. A. C. S.*, 1955, **77**, 5852.
(46) P. V. PHUNG et M. BURTON, *Radiat. Res.*, 1957, **7**, 199.
(47) S. GORDON et E. J. HART, *J. A. C. S.*, 1955, **77**, 3981.
(48) E. J. HART, *J. A. C. S.*, 1954, **76**, 4198.
(49) E. COLLINSON, F. S. DAINTON et MCNAUGHTON, *Trans. Far. Soc.*, 1957, **53**, 357.
(50) M. COTTIN et M. LEFORT, *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 545.
(51) J. PUCHEAULT et Ch. FERRADINI, *J. Chim. Phys.*, 1957, **54**, 659.
(52) M. DANIELS et J. WEISS, *J. Chem. Soc.*, 1958, 2467.
(53) G. G. JAYSON, G. SCHOLES et J. WEISS, *J. Chem. Soc.*, 1957, 1358.

Si l'effet illustré dans le tableau XII est cependant dû seulement au changement de *p*H, il faudrait penser que les réactions de recombinaison au niveau des ions ou des radicaux sont favorisées en milieu neutre, de sorte que l'énergie moyenne nécessaire en fin de compte pour dissocier efficacement une molécule d'eau devienne plus grande.

Tableau XII

	G_{H_2}	$G_{H_2O_2}$	G_H	G_{OH}	G_{-H_2O}
H_2SO_4 0,8 N	0,45	0,8	3,65	2,95	4,55 ± 0,18
Hydroxylamine	0,42 ± 0,01	0,72 ± 0,02	2,7 ± 0,1	2,1	3,55 ± 0,15
Hydroxylamine + H_2SO_4 0,8 N.	0,47	0,8	$G_H - G_{OH} = 0,65$		

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons mis en évidence et mesuré les effets des rayons γ sur les solutions aqueuses de divers composés de l'azote dont l'étude n'avait pas été entreprise jusqu'ici et nous avons essayé de rendre compte du mécanisme des réactions provoquées par le rayonnement.

1. La radiolyse de l'hydroxylamine conduit à la formation d'azote, d'ammoniaque et, à certains *p*H de N_2O. Dans les conditions les plus favorables, à *p*H 6, le rendement de décomposition est égal à 8,1 molécules par 100 eV. C'est seulement en présence d'oxygène que l'oxydation se poursuit jusqu'aux nitrates. L'étude de ces transformations en fonction du *p*H a apporté des renseignements nouveaux sur le radical NH_2 et en particulier sur le *p*K de la dissociation $NH_3^+ \rightleftarrows NH_2^+ + H$. Une cinétique complète de la radiolyse de l'hydroxylamine et de la formation d'ammoniaque a permis de donner une expression analytique satisfaisante des courbes obtenues en fonction de la dose absorbée.

D'un point de vue étude chimique, l'étude de l'action des rayons γ a permis de proposer diverses étapes de l'oxydation de l'hydroxylamine en azote et en acide hypoazoteux.

2. Le comportement de l'acide hypoazoteux sous l'influence du rayonnement γ a été étudié. Il est transformé en azote et oxygène.

L'irradiation de solutions contenant plusieurs corps dissous permet souvent de recueillir des renseignements sur le mécanisme des réac-

tions envisagées sur chacun de ces solutés. Cette méthode a été appliquée aux mélanges d'hydroxylamine, de nitrites et de nitrates.

Par la mesure de tous les produits formés on a confirmé les hypothèses émises pour expliquer, d'une part, la radiodécomposition de l'hydroxylamine, d'autre part, l'action des rayons ionisants sur les nitrites et les nitrates. On a déterminé le rapport des constantes de vitesse des réactions :

$$NH_3OH^+ + H \rightarrow NH_3^+ + H_2O \qquad (2)$$

et :

$$NO_2H + H \rightarrow NO + H_2O. \qquad (12)$$

Ce rapport $\frac{K_{12}}{K_2}$ est d'environ 2.

3. Ce travail a permis de fournir pour des solutions de *p*H neutre une des premières déterminations complètes des rendements de radiolyse de l'eau, de formation des radicaux OH et des atomes H de l'hydrogène et de l'eau oxygénée.

De diverses façons, on a trouvé pour ces rendements des valeurs très inférieures à celles données pour les solutions acides : $G(-H_2O) = 3{,}54$, $G_{OH} = 2{,}1$, $G_H = 2{,}7$, $G_{H_2O_2} = 0{,}72$ et $G_{H_2} = 0{,}42$.

[*Laboratoire de physique nucléaire de la Faculté des Sciences*, Orsay (Seine-et-Oise)].

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3379, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4025. — 1-1960.

PRÉPARATIONS, PROPRIÉTÉS ET ÉTUDE SPECTRALE DES BROMURES ET OXYBROMURES D'URANIUM (*)

Par Jacques PRIGENT

SOMMAIRE

Introduction.

I. — Préparations antérieures des bromures et oxybromures d'uranium.

II. — Nouvelles préparations des bromures et oxybromures d'uranium.

A) Préparations préalables des oxydes utilisés.
B) Méthodes de dosage de l'uranium, du brome et de l'oxygène.
C) Préparation de l'oxybromure $UOBr_3$.
D) Préparation de l'oxybromure $UOBr_2$.
E) Préparation du tétrabromure UBr_4.
F) Préparation du pentabromure UBr_5.
G) Préparation du bromure d'uranyle.
H) Propriétés des bromures $UOBr_3$ et UBr_5.

III. — Spectres d'absorption dans le visible des bromures et oxybromures d'uranium.

A) Techniques utilisées.
B) Mesures.
C) Tableau comparatif des maxima d'absorption.
D) Conclusions.

IV. — Spectres d'absorption infra-rouge.

V. — Spectres de diffraction de rayons X.

Conclusions.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Rennes pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 12 juillet 1957 devant la Commission d'examen.

INTRODUCTION

On constate que les bromures et oxybromures d'uranium sont plus rares et moins connus que les fluorures et les chlorures. Ils sont, *a priori*, plus difficiles à obtenir ne serait-ce qu'à cause de la plus faible électronégativité du brome par rapport au fluor et au chlore ; on peut prévoir de plus que les bromures correspondant aux valences élevées de l'uranium, tels UBr_6 et UBr_5 seront beaucoup plus instables, s'ils existent, que les composés fluorés et chlorés UF_6, UCl_6, UF_5 et UCl_5 à cause de l'augmentation considérable du diamètre de l'halogène lorsqu'on substitue le brome au fluor et au chlore.

Nous avons d'abord essayé de résoudre le problème de la préparation des bromures et oxybromures d'uranium. On sait qu'on peut obtenir les bromures à partir du métal ou d'un oxyde. L'action directe du brome sur l'uranium est connue (1). Elle conduit au tétrabromure et au tribromure d'uranium, sans qu'il soit possible d'arriver au pentabromure (2).

Nous avons donc essayé de préparer les bromures et oxybromures à partir d'un oxyde d'uranium, beaucoup plus accessible que l'uranium métallique. Nous avions déjà entrepris en collaboration avec R. Rohmer (3) une étude systématique de la bromuration des oxydes en prenant comme oxyde type celui de magnésium et en faisant agir sur lui un certain nombre de corps ou mélanges de corps à la fois réducteurs et bromurants pour que le bilan thermodynamique de la réaction soit favorable, c'est-à-dire, que la variation d'énergie libre soit négative.

Nous avions le choix entre plusieurs réducteurs comme le carbone, le soufre, l'oxyde de carbone, le sulfure de carbone, le phosphore qu'on peut faire réagir en même temps que le brome, mais également la possibilité d'utiliser des combinaisons bromées comme CBr_4, C_2Br_6, $COBr_2$, S_2Br_2, PBr_5. L'étude systématique de la bromuration des oxydes fait ressortir quelques faits fondamentaux que nous résumons ici :

a) Les rendements de la bromuration dépendent peu de la variation d'énergie libre mise en jeu pendant la réaction ; ce ne sont pas du tout les réactions se faisant avec le plus grand dégagement de chaleur qui conduisent le plus facilement aux bromures, surtout lorsqu'on n'opère pas en vase clos (tube scellé) mais par passage d'un mélange gazeux sur un solide.

b) La température joue un rôle bien plus important que le bilan thermique ; on sait depuis longtemps que l'affinité du carbone et de l'oxyde de carbone pour l'oxygène se manifeste surtout à température élevée.

c) La nature des sous-produits qui se forment a une double importance. La réaction se fera d'une part d'autant plus facilement que

les sous-produits sont plus volatils et s'éliminent spontanément. Il peut arriver, d'autre part, qu'un sous-produit non volatil soit difficile à séparer du bromure formé : c'est ainsi qu'il se forme toujours de l'oxyde de phosphore à côté de l'oxybromure lorsqu'on utilise le tri ou le pentabromure de phosphore comme agent de bromuration.

d) La concentration des corps réagissants doit être aussi élevée que possible, surtout lorsqu'on se propose de transformer un solide. Ainsi le soufre, dans ces réactions de bromuration et de réduction, est un agent très supérieur à l'oxyde de carbone car il permet des réactions à plus basse température ; nous attribuons cette supériorité à la grande densité de la valeur de soufre : en effet, à 500° C par exemple, 12 mol/g d'oxyde de magnésium sont théoriquement réduites par une seule mol/g de soufre (soit S_6) mais exigent pour cette réduction 12 mol/g d'oxyde de carbone. Il est évident que dans les mêmes conditions expérimentales un bromurant liquide joindra à l'avantage d'un contact parfait, celui d'une concentration maximum.

Nous avons songé à utiliser les conclusions de notre étude sur la bromuration des oxydes en constatant que Katz et Rabinowitch (4) qui ont rassemblé les connaissances actuelles sur la chimie de l'uranium et publié les résultats nouveaux obtenus par les chercheurs de l'Energie Atomique Américaine, soulignent l'échec des essais de préparation des composés bromés de l'uranium pentavalent. Ils indiquent également les difficultés d'obtention des oxybromures UO_2Br_2 et $UOBr_2$.

Il fallait, *a priori*, essayer d'opérer à température aussi basse que possible avec un corps à la fois réducteur et bromurant particulièrement réactif. D'excellents résultats ont été obtenus avec le tétrabromure de carbone qui présente les avantages suivants : il réagit à l'état liquide (F = 92°5 et Eb = 185° C), donc à concentration maximum, sur certains oxydes d'uranium ; il donne du carbone et du brome à l'état « naissant » ; les sous-produits qui se forment — CO_2, CO, $COBr_2$ ou Br_2 — sont tous volatils dans ces conditions de température.

Nous avons également utilisé le bromure de carbonyle liquide qui paraît être un agent de bromuration encore plus puissant que le tétrabromure de carbone ; le bromure de carbonyle est toutefois d'emploi difficile : hygroscopique et toxique, sa température d'ébullition est relativement basse (Eb = 65°5 C).

Enfin, certains corps ont été obtenus en tubes scellés ce qui a permis d'opérer sous d'assez fortes pressions de l'ordre de 50 atmosphères.

Il faut souligner un point important : nous nous étions proposé, en premier lieu, de préparer des bromures correspondant aux valences élevées de l'uranium. Il était donc normal de partir, non pas des oxydes U_3O_8 ou UO_2, mais de l'oxyde d'uranium hexavalent UO_3, du reste préparé à basse température et particulièrement réactif.

Les composés bromés et oxybromés mis en évidence sont excessivement sensibles à l'air et à l'humidité. Même ceux qui sont connus sont

assez mal caractérisés. Nous avons pensé que la détermination de leurs spectres X de diffraction, de leurs spectres d'absorption dans le visible ou même dans l'infra-rouge présentait un intérêt certain, ne serait-ce que pour vérifier et confirmer leur existence et leur pureté.

Notre travail comporte donc deux parties essentielles :

d'une part, la préparation des bromures et oxybromures d'uranium par différentes méthodes et en particulier les essais de préparation à température relativement basse dans l'espoir d'isoler des bromures ou oxybromures qui se détruisent par élévation de température ;

d'autre part, après une étude des principales propriétés de ces corps et de leur stabilité, la caractérisation des bromures et oxybromures, connus et nouveaux, par leurs spectres de rayons X, leurs spectres dans le visible et parfois dans l'infra-rouge.

CHAPITRE PREMIER

Préparations antérieures des bromures et oxybromures d'uranium.

Le bromure UBr_3 ne se prépare pas directement à partir des oxydes mais par réduction du tétrabromure UBr_4 par l'hydrogène à 550° C (5). Cette méthode est sujette à caution car elle donne des bromures dans lesquels le rapport Br/U est toujours légèrement inférieur à 3 (6).

La synthèse directe (1) à partir du brome et de l'uranium métallique en quantités stœchiométriques ou l'action de HBr sur l'hydrure d'uranium (7) paraissent être de meilleurs procédés.

Le tribromure est un produit cristallin noir très hygroscopique. Il est très oxydable : sa solution aqueuse, d'abord rouge violacé, devient rapidement verte avec libération d'hydrogène provenant de la réduction de l'eau. Cette transformation n'est du reste pas instantanée comme l'ont montré R. Rohmer, R. Freymann et leurs collaborateurs (8).

Le tétrabromure UBr_4 se prépare par action des vapeurs de brome entraînées par un courant de gaz inerte sur un mélange intime de carbone pulvérulent, parfaitement sec, et d'un oxyde d'uranium chauffé à 900° C (9). Le tétrabromure sublimé se dépose dans les parties froides de l'appareil, à température inférieure à 600° C, mais il est impur et contient du tribromure. Un traitement à 600° C dans un courant de brome dilué dans l'azote donne des vapeurs de tétrabromure UBr_4 pur recueillies par condensation (10).

Cette méthode au carbone reste, d'après Katz (4), la seule méthode

pratique pour convertir un oxyde quelconque d'uranium en tétrabromure ; les autres procédés (bromuration par le bromure de soufre (11), par le mélange brome et sulfure de carbone (12), etc.) ne présentent aucun avantage ou bien ils exigent la préparation préalable du métal.

Le tétrabromure est une substance cristalline, de coloration brun noir, très hygroscopique et oxydable dès 140° C. La solution aqueuse est verte par suite de la formation d'ions U^{4+} ; elle est relativement stable.

L'oxybromure $UOBr_2$ est de préparation assez récente (13). Il s'obtient par bromuration à 600° C de l'oxysulfure $U_3O_2S_4$ résultant lui-même de l'action du sulfure de carbone sur l'oxyde UO_2 à 900° C. Les réactions seraient les suivantes :

$$3UO_2 + 2CS_2 \rightarrow U_3O_2S_4 + 2CO_2$$
$$U_3O_2S_4 + 6Br_2 \rightarrow 2UOBr_2 + UBr_4 + 2Br_2S_2.$$

Au cours de la seconde réaction, le tétrabromure et le bromure de soufre distillent. L'oxybromure d'uranium tétravalent subsiste seul. Il est stable jusqu'à 800° C, température à laquelle il se décompose en oxyde et tétrabromure :

$$2UOBr_2 \rightarrow UO_2 + UBr_4.$$

L'oxybromure $UOBr_2$ se présente sous forme d'aiguilles de couleur jaune verdâtre, hygroscopiques, moins toutefois que les autres bromures et oxybromures d'uranium.

Comme le précédent, le bromure d'uranyle UO_2Br_2 n'est préparé de façon valable que depuis peu (14). Le tétrabromure UBr_4 est oxydé à 150° C par l'oxygène. Le procédé ne permet pas d'obtenir un composé de titre supérieur à 96 p. 100. Le brome est sans action sur l'oxyde UO_2, à l'encontre du chlore ; il est probable que la température de décomposition du bromure d'uranyle est inférieure au seuil réactionnel de la combinaison $Br_2 + UO_2$, tout au moins sous la pression atmosphérique.

Le bromure UO_2Br_2 est brun rouge, très hygroscopique. Il se décompose facilement dès 250° C. Sa formation au cours de la réaction du brome sur un mélange d'oxyde UO_2 et de carbone à 900° C est donc impossible ; Von Unruh (15) a probablement confondu UO_2Br_2 avec $UOBr_2$.

Les essais de synthèse du pentabromure d'uranium UBr_5 par action du brome sur le tétrabromure UBr_4 n'ont jamais abouti (2). On n'a pas non plus trouvé de traces de bromure d'uranium pentavalent ou hexavalent lors des préparations de UBr_4, comme on aurait pu le supposer par analogie avec la préparation du tétrachlorure UCl_4.

Tous les composés précédents ont tendance à perdre du brome en présence d'oxygène, avec formation de UO_2Br_2, dès que la température

dépasse 150° C. Les préparations exigent donc pratiquement une atmosphère sèche et inerte : on peut se contenter d'azote rigoureusement purifié dans les cas où n'intervient pas l'uranium métallique.

Les bromures et oxybromures sont aussi hygroscopiques : les manipulations à l'issue des préparations doivent être extrêmement rapides ou exigent l'emploi du caisson étanche. Enfin, ces composés doivent être gardés dans des récipients parfaitement clos, par exemple des tubes scellés.

CHAPITRE II

Nouvelles préparations des bromures et oxybromures d'uranium.

Pour les raisons indiquées plus haut nous avons essentiellement opéré par action du tétrabromure de carbone sur l'oxyde UO_3. Les réactions s'effectuaient en phase liquide.

Dans ces conditions CBr_4 est pratiquement sans action sur UO_2.

L'inconvénient de U_3O_8 est double :

1) réactions incomplètes : une partie de l'oxyde n'est pas transformée ;

2) température réactionnelle trop élevée, voisine du point d'ébullition du tétrabromure à pression ordinaire, alors qu'*a priori* on peut avoir intérêt à préparer des composés de degré d'oxydation élevé à température aussi basse que possible.

Après réaction à 180° C, l'expérience nous a montré que 50 p. 100 seulement de l'oxyde mis en œuvre étaient transformés en bromure UBr_4. A température inférieure à 165° C aucune réaction ne se produit.

L'oxyde UO_3 est beaucoup plus réactif que les précédents. Il donne des réactions complètes et il est utilisable à température plus basse.

A. — Préparation préalable des oxydes utilisés.

Le produit de départ est le nitrate d'uranyle hexahydraté ; nous avons vérifié sa pureté de deux façons : par calcination à l'état d'oxyde U_3O_8, d'une part, et par précipitation de la solution par l'ammoniaque, d'autre part ; l'uranate d'ammonium obtenu est ensuite calciné à l'état d'oxyde U_3O_8

Ainsi, 0,3830 g de nitrate conduisent à 0,2136 g d'oxyde U_3O_8 (théorique : 0,2141 g) ; ceci indique, en tenant compte de la précision du

dosage (0,1 p. 100), une teneur en impureté d'environ 0,15 p. 100 pour ce composé ; il s'agit probablement de faibles quantités d'eau car le nitrate est légèrement hygroscopique.

Cette pureté est du reste très suffisante pour la préparation de nos oxydes.

1) **Préparation du peroxyde d'uranium hydraté** UO_4, nH_2O **et de l'oxyde** UO_3. — Le peroxyde UO_4, nH_2O est précipité à partir d'une solution de nitrate d'uranyle à 10 p. 100 par addition d'eau oxygénée à 10 volumes, en milieu nitrique. Pour que la précipitation soit totale le pH doit être voisin de 2,5 (16). Le précipité jaunâtre de peroxyde est lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition des ions NO_3^-, puis il est séché à 100° C et broyé. Il est alors introduit dans un tube de verre et progressivement chauffé jusqu'à 400° C dans un courant d'oxygène de façon à éviter une éventuelle décomposition en U_3O_8. Dans ces conditions le peroxyde perd la presque totalité de son eau d'hydratation et une partie de son oxygène : on aboutit à l'oxyde UO_3 légèrement hydraté.

La préparation s'achève par traitement à 350° C sous vide (10^{-1} mm de mercure).

L'oxyde orangé UO_3 ainsi préparé a été analysé par calcination à 750° C, température à laquelle il est entièrement transformé en oxyde U_3O_8. L'analyse donne un léger excès d'oxygène : 101 p. 100 du poids théorique.

2) **Préparation de l'oxyde** U_3O_8. — La calcination à l'air de l'oxyde UO_3 à 700° C conduit à l'oxyde U_3O_8 (17), seul oxyde stable à cette température ; il ne fixe pas d'oxygène au refroidissement à l'air.

3) **Préparation de l'oxyde** UO_2. — UO_2 est obtenu par réduction de U_3O_8 à 900° C au moyen d'hydrogène (18). Ce gaz doit être préalablement purifié : il est d'abord désoxygéné par passage lent sur des copeaux de cuivre portés à 800° C, ce traitement thermique décomposant du reste les produits sulfurés, azotés et arséniés qu'il peut contenir comme impureté ; l'hydrogène passe ensuite dans des colonnes de potasse solide et d'anhydride phosphorique.

L'eau produite au cours de la réduction de l'oxyde U_3O_8 est absorbée à la sortie de l'appareil dans l'anhydride phosphorique.

L'oxyde UO_2 ne doit être extrait du four qu'après refroidissement à température ambiante pour éviter une réoxydation partielle déjà possible à 100° C.

La réduction n'est jamais complète au cours d'une seule expérience et il faut la recommencer à plusieurs reprises en broyant le produit

entre chaque opération. On suit les progrès de la réduction par dosage d'oxygène.

En définitive, on a préparé un oxyde brun clair UO_2 dont la formule exacte est très voisine de UO_2 (101 p. 100 de la quantité théorique d'oxygène).

Il était indispensable d'effectuer ces préparations avec le plus grand soin, les oxydes obtenus étant destinés à servir de matières premières à nos synthèses.

B. — Méthodes de dosage.

Les bromures et oxybromures d'uranium étudiés sont tous solubles dans l'eau. Leur dissolution s'accompagne en général d'une forte élévation de température. Il en résulte une légère décomposition qui occasionne une perte d'acide bromhydrique.

Pour l'éviter, nous avons eu recours au procédé suivant : le produit à analyser est isolé dans un tube scellé et pesé. Après amorçage d'une fente par le procédé « à la perle », le tube est introduit avec précaution dans un récipient de verre à paroi épaisse bouché à l'émeri et contenant de l'eau et des morceaux de glace. Le récipient étant fermé le tube scellé est rompu par agitation brusque. Le produit mis en contact avec l'eau glacée s'y dissout ; l'acide bromhydrique qui s'est éventuellement échappé passe totalement en solution.

Le poids de substance dissoute est donné par différence de poids du tube à plein et à vide. Les différents dosages sont effectués sur des parties aliquotes de solution.

1) **Dosage de l'uranium.** — Celui-ci s'effectue, après oxydation à l'acide nitrique à chaud, par précipitation sous forme d'uranate d'ammonium à l'aide d'une solution normale d'ammoniaque, en présence d'un excès d'ions ammonium.

On fait floculer par ébullition. Il est d'ailleurs prudent d'opérer avec des solutions suffisamment concentrées.

Le précipité d'uranate d'ammonium est filtré et lavé à l'aide d'une solution de chlorure d'ammonium à 10 p. 100. On vérifie que le filtrat après addition d'acide acétique ne précipite pas au ferrocyanure de potassium. On calcine d'abord modérément puis progressivement jusqu'à 750° C de façon à obtenir l'oxyde U_3O_8.

2) **Dosage du brome.** — Une prise d'essai est traitée par l'eau oxygénée à 10 volumes, en milieu faiblement sulfurique, de façon à faire passer l'uranium à l'état d'ion uranyle. On s'abstient de recourir à l'acide nitrique qui peut provoquer un départ d'acide bromhydrique.

La solution est additionnée de nitrate d'argent à froid ; le précipité de bromure d'argent est rassemblé par ébullition. Il est pesé après séchage à l'étuve à 130° C.

3) **Dosage de l'oxygène des oxybromures.** — Le dosage de l'oxygène des oxybromures par simple différence de poids est théoriquement possible. Il est toutefois parfaitement illusoire surtout pour les produits qui ne sont pas obtenus avec une extrême pureté : par exemple dans le poids moléculaire de 492,9 g du composé de formule $UOBr_3$ l'oxygène ne représente que 16 g, soit environ 3,2 p. 100. Dans les cas les plus défavorables les erreurs inhérentes aux différents dosages et la présence d'impuretés mènent à une erreur globale qui peut être de cet ordre. Le dosage de l'oxygène par différence ne saurait donc convenir de façon générale : il faudra soit s'appuyer sur la détermination du degré d'oxydation, soit recourir à une méthode directe de mesure.

a) Détermination du degré d'oxydation de l'uranium. — Connaissant le nombre d'atomes liés à un atome d'uranium, le degré d'oxydation indiquera de façon immédiate le nombre d'atomes d'oxygène.

Le principe de cette détermination est un dosage oxydimétrique par une solution ferrique (19) ; ce choix est imposé par la présence d'ions Br^- qui se transformeraient en brome élémentaire sous l'effet d'oxydants plus énergiques, tels que les ions permanganiques.

La solution titrante est une solution d'alun de fer et d'ammonium N/20 ; un volume déterminé de la solution de sel d'uranium, contenu dans un bécher, est préalablement additionné d'acide sulfurique et de sulfocyanure d'ammonium et porté à 45° C. On effectue l'addition graduelle de la solution ferrique le plus rapidement possible pour éviter une réoxydation à l'air du sel ferreux obtenu. Le terme du dosage est indiqué par l'apparition de la coloration rouge due au sulfocyanure ferrique.

L'oxydation par les ions Fe^{3+} mène à des ions UO_2^{2+} :

$$2Fe^{3+} + U^{4+} + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + UO_2^{2+} + 4H^+,$$

d'où une évaluation suffisamment précise et valable dans tous les cas du degré d'oxydation de l'uranium dans la solution titrée.

Les méthodes d'analyse chimique ne permettent pas de distinguer la valence V d'un mixte comprenant l'uranium tétravalent et hexavalent en proportions équimoléculaires. Pour dissiper l'équivoque il sera indispensable d'effectuer des identifications de phase à l'état solide (spectres d'absorption visible ou infra-rouge, spectres de diffraction X).

b) Décomposition thermique. — La décomposition de l'oxybromure $UOBr_2$ à 800° C (4) suivant la réaction :

$$2UOBr_2 \rightarrow UO_2 + UBr_4$$

constitue une méthode de détermination de son titre en oxygène par simple pesée de l'oxyde UO_2 formé puisque à cette température le bromure UBr_4 se sublime.

La même méthode est applicable à $UOBr_3$ qui au-delà de 300° C est décomposé en $UOBr_2$ et en brome.

Pour le bromure d'uranyle une pyrolyse de 8 heures à 350° C (20) selon la réaction :

$$UO_2Br_2 \rightarrow UO_2 + Br_2$$

permet un dosage immédiat de l'oxygène.

c) Dosage de l'oxyde de carbone dégagé lors de la préparation. — L'action du tétrabomure de carbone sur un oxyde d'uranium donne une quantité d'oxyde de carbone proportionnelle à la quantité d'oxygène perdu par l'oxyde. Ainsi la suite de réactions :

$$2UO_3 + 4CBr_4 \rightarrow 4COBr_2 + 2UOBr_3 + Br_2$$
$$COBr_2 \rightarrow CO + Br_2$$

permet une détermination de l'oxygène soustrait à l'oxyde UO_3 ; on en déduit par différence la teneur en oxygène du composé $UOBr_3$.

Dans la pratique l'oxyde de carbone est dosé par oxydation à l'anhydride iodique :

$$5CO + I_2O_5 \rightarrow I_2 + 5CO_2.$$

Nous déterminons à la fois l'iode, après solubilisation dans l'iodure de potassium, par la solution de thiosulfate N/10 et l'anhydride carbonique par pesée après absorption dans la potasse.

La méthode est rendue possible par la relative stabilité de l'oxyde UO_3 qui ne se décompose que vers 400° C pour fournir de l'oxygène.

Nos préparations ont eu recours systématiquement à ces trois méthodes de dosage ; leur recoupement sera une assurance fondamentale quant à la composition des produits obtenus.

C. — Préparation de l'oxybromure $UOBr_3$.

Le tétrabromure de carbone réagit dès 110° C sur l'oxyde UO_3 avec formation de $UOBr_3$, solide (21) et de bromure de carbonyle, gazeux (Eb. 65° C), partiellement dissocié en brome et en oxyde de carbone :

$$2UO_3 + 4CBr_4 \rightarrow 2UOBr_3 + 4COBr_2 + Br_2.$$

Etant donnée la sensibilité à l'humidité et à l'oxygène des composés participant à la réaction ($UOBr_3$ et $COBr_2$), nous opérons dans un appareil étanche en verre ne comportant que des soudures et des rodages et constamment parcouru par un courant d'azote sec, désoxygéné sur cuivre à 800° C.

Le dosage de l'oxyde de carbone total formé nécessite une décomposition complète du bromure de carbonyle : elle est obtenue par traitement à 600° C ; il se forme du brome qui est retenu à l'état solide dans un piège à — 30° C ; l'oxyde de carbone séparé est entraîné par le courant d'azote dans un analyseur où il est oxydé par l'anhydride iodique sec à 140° C.

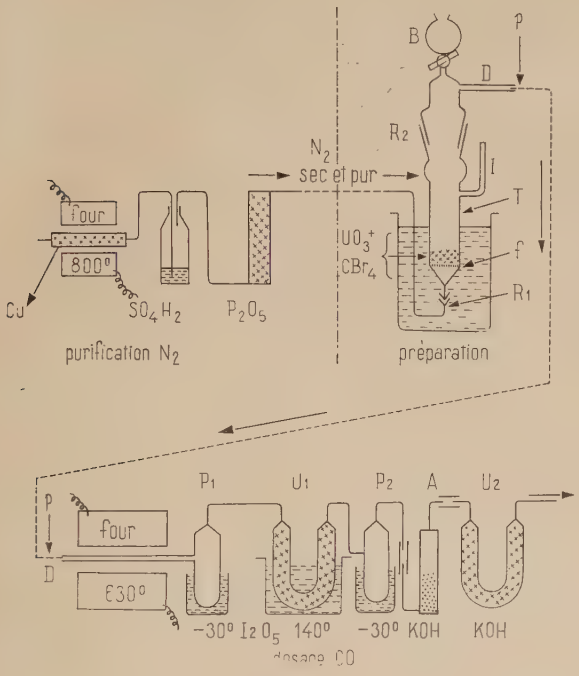


Fig. 1.

L'appareil utilisé (fig. 1) est formé de plusieurs parties :

1° Le tube laboratoire T dans lequel se produit la réaction est placé verticalement. Il comporte un filtre en verre fritté (tube d'Ahlin) : la plaque *f* est destinée à supporter le mélange réactionnel. A la partie inférieure du tube T un rodage R_1 permet l'arrivée d'azote. Le haut du tube communique avec une ampoule à brome B par l'intermédiaire d'un rodage R_2.

En cours de réaction le tube laboratoire plonge dans un bain d'huile maintenu à 110° C.

2° Le tube D dans lequel se fait la décomposition du bromure de carbonyle est soudé latéralement au tube laboratoire T, entre le rodage R_2

et l'ampoule B. Il est suivi d'un piège P_1 refroidi à — 30° C et destiné à retenir le brome.

3° Une série de tubes en U et d'absorbeurs en vue du dosage de l'oxyde de carbone. Ce sont dans l'ordre :

U_1, qui contient l'anhydride iodique chauffé à 140° C ;
P_2, un piège refroidi à — 30° C où l'iode obtenu est récupéré ;
A, un absorbeur a gaz contenant une solution de potasse qui fixe le gaz carbonique ;
U_2, un témoin à potasse solide.

L'appareil se termine par un laveur à acide sulfurique qui sert de débimètre.

L'action du tétrabromure CBr_4 sur l'oxyde UO_3 n'est pas immédiate et il s'écoule environ 10 minutes avant le début de la réaction.

Un courant d'azote ascendant empêche le tétrabromure liquide de traverser le verre fritté. Il favorise par ailleurs la réaction grâce à un effet d'agitation ; il entraîne les produits gazeux formés.

La bromuration dure 50 minutes environ pour un poids d'oxyde de 0,500 g ; son terme est indiqué par la cessation du dégagement d'iode dans le tube U_1.

Après refroidissement du tube-laboratoire, on coupe en *p* le tube latéral D par lequel on fait maintenant passer le courant d'azote.

Le tétrabromure résiduel est extrait du mélange réactionnel à l'aide d'un solvant inerte vis-à-vis de $UOBr_3$. Nous avons choisi soit le tétrachlorure de carbone, soit le sulfure de carbone, anhydres.

Le solvant est introduit par l'ampoule B et vient dissoudre le tétrabromure CBr_4 mélangé avec $UOBr_3$ sur la plaque de verre fritté *f*. On exerce une surpression d'azote et la solution obtenue traverse la plaque filtrante ; on opère ainsi à plusieurs reprises jusqu'à élimination totale du tétrabromure.

Le produit n'est pas immédiatement isolé parce qu'imprégné d'un excès de solvant ; celui-ci est évaporé sous vide.

On obtient ainsi une poudre brun noir foncé ; elle est amenée dans un petit tube latéral I dans lequel elle est isolée au chalumeau, en atmosphère d'azote sec.

Analyse du produit. — Soit P le poids du produit obtenu, P_1 et P_2 les poids de brome et d'uranium correspondants et Br/U le rapport atomique de ces éléments.

Le tableau I*a* donne en outre le degré d'oxydation *n* de l'uranium évalué par dosage au sel ferrique ; le nombre de molécules d'oxyde de carbone rapporté à $1UO_3$ traité, évalué tant par rapport à l'iode dégagé que pour la quantité de CO_2 formée.

Tableau I*a* ($UOBr_3$)

P	P_1	P_2	Br/U	*n*	CO
0,958	0,4704	0,4524	2,88	—	2,0
1,0170	0,5043	0,4983	3,015	—	2,06
—	0,116	0,113	3,13	4,94	2,1
0,2346	0,1125	0,1123	2,99	5,0	2,06

Le rapport Br/U pour les quatre expériences est remarquablement constant; il est en effet égal à $2{,}99 \pm 0{,}05$. Le dosage aux sels ferriques indique un degré d'oxydation égal à $5 \pm 0{,}03$. Il en résulte, sans conteste, la présence d'un atome d'oxygène pour chaque atome d'uranium, proportion que les deux dosages d'oxyde de carbone permettent d'ailleurs de vérifier avec précision.

La formule du composé obtenu est donc : $UOBr_3$.

Pureté du composé. — Le tableau I*b* donne le poids P prélevé, le poids P_3 d'oxygène qui lui correspond dans la proportion de 3,2 p. 100, le poids P′ qui est la somme des poids $P_1 + P_2 + P_3$; enfin la différence $P - P'$ est rapportée à 100 g du composé.

La pureté du composé obtenu est donc, en tenant compte des erreurs inhérentes aux pesées et aux dosages, d'environ 99 p. 100.

En définitive le nouvel oxybromure d'uranium préparé répond à la formule $UOBr_3$, à moins que ce produit ne soit un mixte des composés UO_2Br_2 et UBr_4 en proportion équimoléculaire. Une étude spectrale ultérieure répondra à cette objection.

Tableau I*b*

P	P_3	P′	$P - P'$
0,9580	0,0306	0,9534	— 0,5
1,0170	0,0325	1,0351	+ 1,7
0,2346	0,0075	0,2323	— 1

D. — **Préparation de $UOBr_2$ par thermolyse de $UOBr_3$** (23).

L'oxybromure $UOBr_3$ n'est pas stable; il se décompose dès 200° C avec perte de brome en donnant $UOBr_2$ solide. La dissociation est totale à 300° C :

$$2UOBr_3 \rightarrow Br_2 + 2UOBr_2.$$

L'oxybromure $UOBr_2$ reste stable en atmosphère inerte au delà de 600° C (4).

L'étude de la dissociation de l'oxybromure en fonction de la température exige une détermination constante du brome dégagé au cours du traitement thermique.

La difficulté est de faire passer $UOBr_3$ qui s'hydrolyse rapidement à l'air humide de son ampoule scellée dans un tube à pyrolyse. Même lorsque la manipulation est effectuée avec rapidité, une légère décomposition du produit — avec dégagement d'acide bromhydrique — ne saurait être évitée. Nous avons donc jugé utile d'effectuer la décomposition thermique de $UOBr_3$ dans le tube même dans lequel il avait été préparé.

La pyrolyse s'effectue sous courant d'azote de façon à entraîner les vapeurs de brome formées.

A la sortie du tube un long capillaire communique avec un absorbeur destiné au dosage du brome et contenant une solution d'iodure de potassium : celle-ci ne donne pas de pression partielle de vapeur d'eau dans le tube à décomposition thermique par suite de la circulation constante d'azote dans le capillaire. Une décomposition de l'oxybromure par la vapeur d'eau n'est donc pas à redouter.

L'iode formé par absorption du brome dans la solution d'iodure est titré au fur et à mesure de sa formation au moyen de thiosulfate N/10, d'où une possibilité de suivre l'évolution de la décomposition avec la température.

Nous avons déterminé la quantité totale de brome dégagé au cours d'une seconde expérience sur une nouvelle masse d'oxybromure $UOBr_3$. Le brome est fixé cette fois-ci dans une solution ammoniacale. Lorsque celle-ci est chauffée à l'ébullition les ions hypobromites formés se décomposent en ions bromures qu'on précipite en milieu nitrique par le nitrate d'argent.

L'expérience indique un léger dégagement de brome à partir de 200° C environ ; celui-ci devient plus rapide à 280° C ; par mesure de précaution on laisse la température atteindre 300° C et on l'y maintient jusqu'à cessation du départ de brome. La température est progressivement amenée à 600° C sans qu'aucun symptôme d'une nouvelle décomposition n'apparaisse.

Le dosage du brome tant par la méthode à l'iodure que par absorption ammoniacale indique un dégagement total de brome correspondant à un atome Br par molécule d'oxybromure pyrolysé. La précision est de 3 p. 100 pour le premier dosage et de 1 p. 100 pour le second par rapport à la perte calculée.

On peut se demander si $UOBr_3$ ne subit pas par pyrolyse une perte d'oxygène qui échapperait à nos mesures. L'analyse du pyrolysat montre qu'il n'en est rien. Elle est effectuée après refroidissement en atmosphère d'azote.

Le produit est dissous dans l'eau ; la dissolution n'est ni très rapide ni très exothermique. Les dosages du brome et de l'uranium donnent un rapport Br/U égal à $2{,}05 \pm 0{,}05$, ainsi qu'il était à prévoir. Le degré d'oxydation est égal à 4.

Ces résultats écartent la possibilité d'un composé comme UBr_2 ou UO_2Br_2 et dénotent la présence d'un seul atome d'oxygène par atome d'uranium.

Le composé a donc pour formule : $UOBr_2$.

Nous avons du reste vérifié un certain nombre de propriétés déjà signalées de cet oxybromure.

Il est stable à 600° C en atmosphère inerte. Il est réduit lentement par l'hydrogène entre 300° et 400° C. Le produit de cette réduction, du reste équilibrée, que N. W. Grégory (22) suppose être UOBr, n'a pas pu être identifié.

La solution aqueuse d'oxybromure $UOBr_2$ est verte ; au bout de quelques heures elle laisse déposer un léger précipité noir.

La thermolyse de l'oxybromure $UOBr_3$ constitue une nouvelle méthode de préparation de l'oxybromure $UOBr_2$. Elle apporte une simplification très notable par rapport à la méthode à l'oxysulfure proposée par J. Powell (13) qui était la seule connue jusqu'ici.

E. — **Préparation du tétrabromure** UBr_4 (23).

Par action du tétrabromure de carbone sur l'oxyde UO_3 on obtient à 165° C non plus l'oxybromure $UOBr_3$ mais le tétrabromure d'uranium :

$$UO_3 + 3CBr_4 \rightarrow UBr_4 + 3COBr_2 + Br_2.$$

Il n'est pas sans intérêt de constater qu'à des températures aussi voisines que 110° et 165° C les mêmes constituants de départ puissent conduire à des composés aussi différents que $UOBr_3$ et UBr_4.

Nous avons pu vérifier que l'oxybromure $UOBr_3$ traité par CBr_4 à 165° C se transforme en bromure UBr_4, ce qui permet de déduire que la préparation de UBr_4 s'effectue avec formation intermédiaire de $UOBr_3$.

1) **Action de** CBr_4 **sur** UO_3 **à 165° C.** — La méthode de préparation de $UOBr_3$ a été entièrement reprise ; la température seule diffère. La réaction est toutefois beaucoup plus rapide et, au départ, même brutale.

L'élimination du tétrabromure de carbone en excès s'effectue également au moyen du tétrachlorure de carbone ou du sulfure de carbone qui sont sans effet sur le bromure UBr_4.

Le composé obtenu est une poudre brune dont la mise en solution

aqueuse dégage une grande quantité de chaleur ; la solution est verte, couleur caractéristique de l'ion U^{4+}.

L'analyse de cette solution donne un rapport Br/U égal à $4 \pm 0{,}08$. Le degré d'oxydation, déterminé par titrage aux sels ferriques, est égal à 4 ; ceci démontre l'absence d'oxygène dans la formule du composé obtenu qui est UBr_4.

2) **Traitement thermique.** — Dans le but de purifier le bromure UBr_4 ainsi préparé et aussi de le différencier de $UOBr_3$, nous l'avons soumis à une thermolyse à température croissante en atmosphère d'azote.

On n'observe aucun départ de brome à 300° C contrairement à ce qui se passait pour $UOBr_3$. A 600° C, par contre, on remarque l'apparition de cristaux bruns sur les parois du tube où se fait le traitement et où la température est notablement inférieure à 600° C ; il s'agit de la sublimation du bromure UBr_4 qui peut être totale pourvu que l'opération se poursuive suffisamment longtemps. Rappelons qu'à la même température, l'oxybromure $UOBr_2$ qui provient de la décomposition de l'oxybromure $UOBr_3$ à 300° C est stable ; cette différence de comportement caractérise donc deux produits bien distincts, malgré la proximité des températures de préparation et l'identité des réactifs de départ.

Le tétrabromure ainsi sublimé est beaucoup plus pur comme le montre l'analyse ; le rapport Br/U est très proche de $4 : 4 \pm 0{,}015$. Une nouvelle sublimation dans la vapeur de brome donnerait un tétrabromure d'uranium encore plus pur (10).

3) **Action de CBr_4 sur $UOBr_3$ à 165° C.** — Dans un premier temps on prépare l'oxybromure $UOBr_3$ à 110° C ; on le laisse dans l'appareil en présence d'un excès de tétrabromure de carbone.

Dans un deuxième temps on porte la température à 165° C et l'on constate que le tétrabromure de carbone réagit sur l'oxybromure $UOBr_3$ suivant la réaction :

$$2UOBr_3 + 2CBr_4 \rightarrow 2UBr_4 + 2COBr_2 + Br_2.$$

Le bromure de carbonyle qui se forme est partiellement dissocié et on achève sa décomposition à 600° C ; l'oxyde de carbone obtenu est dosé.

La transformation de $UOBr_3$ en UBr_4 n'est du reste pas totale. En effet, d'une part, la quantité d'oxyde de carbone formée est inférieure à celle qui correspondrait à une conversion complète. D'autre part, un poids déterminé du solide pulvérulent obtenu est dissous dans l'eau ; la solution verte est analysée : le rapport Br/U est égal à 3,83 et le degré d'oxydation est voisin de 4,2.

Ces résultats analytiques concordent parfaitement si on admet une transformation incomplète de l'oxybromure $UOBr_3$ en bromure UBr_4, avec un rendement de l'ordre de 83 p. 100.

On peut en déduire que la formation du tétrabromure d'uranium à partir de l'oxyde UO_3 se fait par l'intermédiaire de l'oxybromure d'uranium pentavalent. Mais alors que l'opération en deux stades — préparation de $UOBr_3$ à 110° C puis transformation de celui-ci en UBr_4 — est longue et incomplète, la réaction effectuée en un seul temps à 165° C est beaucoup plus rapide et pratiquement totale.

F. — Préparation du pentabromure d'uranium.

La préparation des dérivés $UOBr_3$ et UBr_4 s'effectue à pression ordinaire et sous courant d'azote. Dans ces conditions les sous-produits gazeux (bromure de carbonyle, oxyde de carbone et brome) sont entraînés et ne peuvent intervenir dans les réactions de formation.

La formation de brome dans les deux réactions :

$$2UO_3 + 4CBr_4 \rightarrow 4COBr_2 + \underline{2UOBr_3 + Br_2}$$
$$UO_3 + 3CBr_4 \rightarrow 3COBr_2 + \underline{UBr_4 + Br_2}$$

pouvait laisser supposer que celui-ci provenait de la décomposition d'un bromure d'uranium de valence supérieure. En travaillant sous pression, pratiquement en tube scellé, nous avions, d'une part, l'avantage d'entraver la dissociation de ce dérivé éventuel et, d'autre part, de faire intervenir le bromure de carbonyle liquide, particulièrement réactif à la fois comme réducteur et comme bromurant. Par ailleurs, le brome susceptible de se former reste liquide et sa vapeur se trouve à pression élevée.

1) **Par le tétrabromure de carbone** (24). — L'oxyde UO_3 et le tétrabromure de carbone en poudre sont introduits dans un tube à essai de verre Pyrex à paroi très épaisse (dit : « tube à niveau ») ; après fusion du tétrabromure le tube est placé verticalement dans un bain d'eau et de glace et fermé au chalumeau ; ce refroidissement empêche l'altération des produits au moment du scellement qui doit être effectué de telle sorte que le volume gazeux soit réduit au minimum.

Le tube scellé est introduit dans une gaine de protection en acier à bouchon fileté, et couché horizontalement dans un four électrique tubulaire. La température est élevée progressivement.

L'ouverture du tube scellé, en raison de la pression élevée qui y règne, doit être effectuée avec d'extrêmes précautions. Il faut d'abord refroidir lentement la gaine jusqu'à température ordinaire ; le tube est alors extrait, plongé dans l'air liquide et réintroduit rapidement dans

la gaine de protection où il est calé. L'ouverture est obtenue par chauffage progressif de son extrémité jusqu'à ramollissement du verre ; la surpression qui règne encore dans le tube malgré la très basse température à laquelle il a été porté suffit d'ailleurs à provoquer une ouverture extrêmement brutale avec formation d'un petit orifice. Des vapeurs toxiques s'échappent (CO et $COBr_2$) et après retour à la température ambiante le tube est coupé et le produit obtenu extrait.

Le mélange solide-liquide est projeté rapidement sur la plaque de verre fritté d'un tube à filtration, parcouru par un courant d'azote sec, et séparé. Le solide est lavé au tétrachlorure de carbone puis séché sous vide.

Il s'agit d'une poudre de couleur brun noir foncé soluble dans l'eau ; la solution jaune-vert obtenue est soumise à l'analyse chimique.

Le tableau II donne la durée et la température des différents essais effectués et les résultats analytiques correspondants : le rapport Br/U, le degré d'oxydation *n* de l'uranium, la différence P — P′ rapportée à 100 g de produit (P est le poids de substance prélevé pour analyse et P′ la somme des poids correspondants P_1 et P_2 de brome et d'uranium déduits des dosages).

Le produit obtenu correspond à la formule : UBr_5. La pureté de ce composé sera discutée plus loin.

Nous avons vu qu'à pression ordinaire UBr_4 se formait par l'intermédiaire de $UOBr_3$; $UOBr_3$ se préparait à 110° C et UBr_4 ne se for-

Tableau II (UBr_5 : première méthode).

Temps (heures)	$t°$ C	Br/U	*n*	P — P′
2	185	4,17	5,2	—
2	145	4,24	4,3	—
2	128	4,99	5,04	3
15	109	4,9	4,92	1,3
15	108	5,1	5,05	2

mait qu'à température plus forte. D'après le principe de Le Chatelier les pressions élevées, loin de favoriser l'apparition de UBr_4, tendent au contraire à stabiliser $UOBr_3$ en entravant le dégagement de $COBr_2$ et de brome gazeux :

$$2UOBr_3 + 2CBr_4 \rightarrow 2UBr_4 + 2COBr_2 + Br_2.$$

UBr_4 ne semble donc pas être un intermédiaire dans la formation de UBr_5 dans le domaine de température (110°-130° C) auquel nous opérons en tube scellé.

UBr_5 prend plus probablement naissance à partir de $UOBr_3$ selon la réaction :

$$2UO_3 + 4CBr_4 \rightarrow 4COBr_2 + 2UOBr_3 + Br_2$$
$$UOBr_3 + COBr_2 \rightarrow UBr_5 + CO_2.$$

2) **Par le bromure de carbonyle** (24). — Si l'on admet que la formation de UBr_5 à partir de UO_3 en tube scellé entre 110° et 130° C est due à l'action du bromure de carbonyle, il en résulte que celui-ci est un agent de substitution du brome à l'oxygène plus efficace encore que le tétrabromure de carbone.

Il semblait donc indiqué de faire agir $COBr_2$ sur UO_3 dans des conditions de pression et de température voisines. L'étude de cette réaction devait nous permettre à la fois de confirmer notre hypothèse sur le rôle de $COBr_2$ dans la préparation de UBr_5 par le tétrabromure de carbone et de mettre au point un second procédé de préparation.

Nous préparons le bromure de carbonyle selon la méthode de Von Bartal (25), qui fait réagir l'acide sulfurique concentré sur le tétrabromure de carbone à 160° C. Le bromure de carbonyle, partiellement dissocié, distille à cette température en même temps que du brome. Celui-ci est fixé sur du mercure ; une nouvelle distillation donne un produit pur. Le rendement de la préparation est de 50 p. 100.

L'appareil utilisé est schématisé sur la figure 2. L'action de l'acide

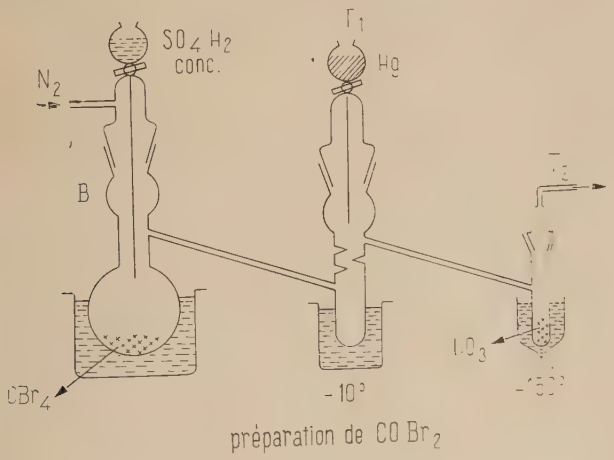


Fig. 2.

sulfurique sur CBr_4 s'effectue dans un ballon B. Un ajutage latéral permet une purge préalable à l'azote sec destinée à éliminer l'air humide. Un tube à purification T_1, dans le haut duquel le mercure est

introduit, sert à la seconde distillation. Le bromure de carbonyle est recueilli dans un tube T_2 très épais (tube « à niveau »), contenant à l'avance l'oxyde UO_3, et qui, fermé à sa partie supérieure après refroidissement dans l'air liquide, constituera le tube scellé.

Le solide obtenu est isolé avec les précautions indiquées plus haut. Les résultats de l'analyse chimique se résument dans le tableau III qui confirme la formation du pentabromure UBr_5.

La réaction peut s'écrire :

$$2UO_3 + 6COBr_2 \rightarrow 2UBr_5 + 6CO_2 + Br_2.$$

Tableau III (UBr_5 : deuxième méthode).

Temps (heures)	$t°$ C	Br/U	n	P — P′
15	103	3,1	—	—
20	108	4,93	5,05	1,5
2	126	4,88	4,9	1

3) **Comparaison des deux méthodes précédentes.** — La première méthode fait appel indirectement au bromure de carbonyle formé par action du tétrabromure de carbone sur l'oxyde UO_3 ; la quantité de bromure de carbonyle ainsi obtenue est limitée au double de la quantité théorique nécessaire à la transformation de l'oxybromure $UOBr_3$ en pentabromure d'uranium comme le montrent les réactions correspondantes. Aussi, pour empêcher au maximum la dissociation du bromure de carbonyle au fur et à mesure de sa formation, doit-on opérer dans des tubes scellés de volume intérieur minimum, tout en restant compatible avec une fermeture pratique des tubes. Nous avons en effet constaté que le rendement en pentabromure d'uranium diminue lorsque la condition précédente n'est pas respectée.

La seconde méthode utilise directement le bromure de carbonyle : on peut ainsi disposer d'un excès de réactif par rapport à la quantité d'oxyde UO_3 traité ; aussi la condition du volume minimum a-t-elle ici une influence moindre sur les rendements en bromure UBr_5.

Les procédés au tétrabromure de carbone et au bromure de carbonyle sont par contre parfaitement comparables en ce qui concerne les conditions expérimentales du rendement optimum : ce sont, comme le montrent les tableaux II et III, soit une température de 127° C et une durée de 2 heures, soit une température de 108° C et une durée de 15 heures ; les essais à des températures supérieures à 140° C, pour le premier procédé, et inférieures légèrement à 108° C (103° C), pour la seconde méthode, ont donné des rendements en pentabromure d'uranium faibles ou nuls.

L'une et l'autre méthode conduisent à des produits de pureté comparable.

4) **Pureté du pentabromure d'uranium préparé.** — Si l'on tient compte uniquement des différences P — P' figurant dans les tableaux II et III, la pureté du bromure UBr_5 préparé paraît être de 98 p. 100. Mais le rapport Br/U est presque toujours inférieur à 5 et en moyenne un peu supérieur à 4,9, ce qui indique une proportion de pentabromure UBr_5 exprimée en poids un peu supérieure à 90 p. 100, l'impureté majeure étant constituée par du tétrabromure UBr_4 comme le laisse supposer la faible stabilité thermique du pentabromure d'uranium.

5) **Traitement thermique du pentabromure d'uranium.** — Le pentabromure d'uranium se décompose par élévation de température en brome et tétrabromure d'uranium. Nous opérons cette décomposition à température croissante dans le tube à filtration où le pentabromure a été isolé après préparation et nous dosons le brome entraîné par un courant d'azote au fur et à mesure de sa formation. Les premières traces de brome apparaissent dès 95° C et la décomposition est totale à 200° C ; à 600° C du tétrabromure d'uranium se sublime et vient se déposer dans les parties froides de l'appareil. Le tube à pyrolyse ne contient plus alors aucun produit.

Le départ de brome se fait dans les proportions d'un atome de brome pour un atome d'uranium ; l'équation chimique qui traduit la décomposition du bromure UBr_5 est donc :

$$2UBr_5 \rightarrow 2UBr_4 + Br_2.$$

Cette réaction ne serait pas réversible : les essais de synthèse de UBr_5, par action du brome sur UBr_4, effectués par Biltz et Müller (2) n'ont conduit à aucun résultat.

La faible stabilité thermique du pentabromure d'uranium, aux températures exigées pour sa préparation explique qu'il soit nécessaire d'opérer sous pression et que, malgré cette précaution, on puisse difficilement préparer un produit exempt de tétrabromure UBr_4.

G. — Préparation du bromure d'uranyle.

1) **Par synthèse.** — La synthèse du chlorure d'uranyle UO_2Cl_2 vers 600° C par action du chlore sur l'oxyde UO_2 à pression atmosphérique (26) permettait d'espérer un procédé analogue pour le bromure UO_2Br_2.

Mais les essais effectués entre 100° C et 1 000° C avec des vapeurs de brome entraînées par un courant d'azote sec sur l'oxyde UO_2 préparé

par réduction de U_3O_8 par l'hydrogène à 900° C ne nous ont donné aucun résultat. Le travail de R. W. Nottorf (20) montre que le bromure d'uranyle est totalement dissocié à 350° C ce qui explique partiellement l'échec de nos essais de synthèse.

Afin d'utiliser au maximum la réactivité du brome nous avons substitué à cette méthode à pression ordinaire un procédé en tube scellé permettant l'emploi de cet halogène à l'état liquide (23) à des températures supérieures à son point d'ébullition.

Le brome est préalablement séché sur l'anhydride phosphorique ; il est utilisé en excès.

Le tube contenant le mélange de brome et d'oxyde UO_2 est porté à 230° C, soit à une pression de 45 atmosphères, pendant 48 heures. Après ouverture, on sépare l'excès de brome du solide obtenu par filtration sous azote et traitement au sulfure de carbone ; on sèche sous vide. On obtient une poudre brun clair presque entièrement soluble dans l'eau : la solution jaune clair présente les caractères des sels d'uranyle ; en particulier, elle n'est pas oxydable par les sels ferriques.

L'analyse chimique indique un rapport Br/U égal à $2 \pm 0{,}02$ et permet d'attribuer à l'uranium le degré d'oxydation 6.

La fraction soluble répond donc bien à la formule : UO_2Br_2.

L'insoluble — correspond à 5 p. 100 environ de la poudre retirée du tube scellé — représente une faible quantité d'oxyde UO_2 non attaqué et vraisemblablement enrobé par le bromure d'uranyle formé.

2) **A partir de l'oxybromure** $UOBr_3$. — Les oxydes d'uranium présentent, à valence égale, une stabilité supérieure à celle des bromures. Il en résulte que l'oxygène, à température suffisamment élevée, tend à se substituer au brome dans les bromures et les oxybromures pour donner les oxydes, surtout U_3O_8.

Ainsi, l'action d'un excès d'oxygène sur $UOBr_3$, à haute température, entraîne la formation de l'oxyde U_3O_8. On pouvait se demander si une action plus ménagée de l'oxygène ne permettait pas de s'arrêter à un composé intermédiaire, plus oxygéné que $UOBr_3$, mais moins bromuré.

L'oxybromure $UOBr_3$ a donc été traité (23) par l'oxygène sec à température progressivement croissante. Un dégagement de brome se manifeste vers 145° C ; la température est alors maintenue stationnaire jusqu'à cessation du départ de brome.

Après refroidissement sous oxygène, le produit est traité par l'eau : 1,5 p. 100 est insoluble (probablement U_3O_8) ; la solution présente les caractères analytiques des ions UO_2^{++} ; 0,5 p. 100 de l'uranium total est à l'état d'ion d'uranium tétravalent. Ce qui prouve la présence dans le solide de 1 p. 100 d'oxybromure $UOBr_3$ non oxydé.

L'analyse chimique de la solution permet de conclure à la formation de UO_2Br_2. Ce résultat est confirmé par un dosage de brome dégagé au

cours de la réaction. Celui-ci est recueilli dans une solution d'iodure de potassium et l'iode libéré titré au thiosulfate.

Les résultats analytiques sont les suivants :

a) par action de l'oxygène à 145° C : 1 $UOBr_3$ perd 1 Br à 2 p. 100 près ;

b) dans la solution on trouve un rapport $Br/U = 2 \pm 0{,}02$ et un degré d'oxydation $n = 5{,}9 \pm 0{,}01$.

La pureté du bromure d'uranyle obtenu par cette méthode est de 97,5 p. 100.

L'oxydation ménagée de $UOBr_3$ par l'oxygène conduit donc à la réaction :

$$2UOBr_3 + O_2 \rightarrow 2UO_2Br_2 + Br_2.$$

Cette deuxième méthode est peut-être moins commode que la précédente car elle exige la préparation préalable de $UOBr_3$. Elle semble toutefois présenter l'avantage de donner un produit plus pur.

H. — Propriétés de $UOBr_3$ et UBr_5.

1) **Oxybromure** $UOBr_3$. — L'oxybromure $UOBr_3$ est un solide pulvérulent brun noir foncé.

Il est excessivement sensible à l'air humide : dès qu'il est sorti du tube où on le conserve il se transforme presque instantanément en bromure d'uranyle avec départ de fumées blanches (HBr hydraté) ; la poudre d'abord brun noir jaunit par oxydation, puis fixe l'eau.

a) *Stabilité :* l'oxybromure $UOBr_3$ est instable thermiquement, en atmosphère inerte, à partir de 200° C ; la décomposition complète n'a lieu que si la température est maintenue à 280°-300° C et conduit à l'oxybromure $UOBr_2$.

b) *Oxydabilité :* l'oxybromure UOB_3 est oxydable par l'oxygène à partir de 140° C pour donner le bromure d'uranyle ; il y a concurremment perte de brome et fixation d'oxygène ; à température plus élevée l'oxydation conduit à l'oxyde U_3O_8.

c) *Solubilité :* il est pratiquement insoluble dans le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone. Par contre, comme le chlorure d'uranium pentavalent, il est soluble dans l'eau, en donnant une solution jaune-vert, mais cette dissolution est accompagnée d'une dismutation de l'ion U(V) en ion UO_2^{++} et en ion d'uranium tétravalent ; il est aussi soluble dans l'alcool absolu et l'acétone ; ce composé une fois solubilisé ne peut être récupéré du solvant par évaporation car les solutions deviennent sirupeuses par concentration et il est à présumer que $UOBr_3$ leur est combiné.

2) **Bromure** UBr_5. — Le pentabromure d'uranium est une poudre de couleur brune très foncée.

Il est également extrêmement hygroscopique et ne peut voir l'air humide même pendant quelques secondes sans être décomposé par oxydation et fixation d'eau.

a) *Stabilité :* le pentabromure d'uranium est instable thermiquement dès 95° C ; mais les tubes scellés dans lesquels le produit a été isolé depuis environ 1 mois, contiennent des vapeurs de brome qui montrent qu'une lente décomposition s'est produite dès la température ordinaire.

b) *Oxydabilité :* ce composé comme UBr_4 et aussi comme l'oxybromure $UOBr_3$ est facilement oxydable avec perte de brome ; les produits de l'oxydation n'ont pas été étudiés.

c) *Solubilité :* il est très soluble dans l'eau et conduit à une solution jaune-vert qui contient un mélange des ions d'U(IV) et d'U(VI) par suite de la dismutation de l'ion d'U(V) ; il ne peut non plus être récupéré de cette solution par évaporation ; insoluble dans le tétrachlorure de carbone, il est soluble dans l'alcool absolu et dans l'acétone.

CHAPITRE III

Spectre d'absorption dans le visible des bromures et oxybromures d'uranium.

Nous avons étudié les spectres d'absorption des différents bromures et oxybromures d'uranium, dans un domaine spectral s'étendant de 5 000 à 7 000 Å environ (27). Seul le spectre du tétrabromure était déjà connu (28) (29). La méthode utilisée, absorption par réflexion, permet une étude pratique de ces composés hygroscopiques, en tube scellé et à basse température.

D'intéressantes conclusions chimiques peuvent être tirées de ces caractérisations spectrales, grâce aux connaissances théoriques et expérimentales que l'on possède maintenant sur ces spectres d'absorption typiques de certaines combinaisons de l'uranium, des autres actinides (30) et des lanthanides (31).

Beaucoup de composés solides ou solvatés des éléments de ces deux familles présentent effectivement des spectres d'absorption caractéristiques, constitués par des groupes de bandes nombreuses et étroites, dont la finesse augmente encore quand la température diminue.

L'existence de tels spectres est liée (32) à la présence, sur une couche

interne non saturée, d'électrons f protégés des influences extérieures par les électrons des couches périphériques.

Pour les ions libres l'origine de ces spectres peut être attribuée à des transitions entre l'état fondamental et les états excités relatifs à une même configuration électronique de la sous-couche f. Ces états énergétiques proviennent des diverses interactions possibles entre plusieurs de ces électrons. On peut en déduire, en particulier, que les configurations à un seul électron f (et *a fortiori* sans électron f) ne peuvent donner lieu à aucun spectre d'absorption de ce type.

Dans les cristaux les niveaux d'énergie précédents se multiplient, par effet Stark, par suite de l'action du champ électrique créé par les charges localisées dans le réseau cristallin : les bandes d'absorption seront plus nombreuses que pour les ions libres ; leur nombre et leur position dépendront, entre autres, de la symétrie du réseau, de la nature et de la localisation des charges électriques.

Cette théorie est du reste confirmée par l'expérience : ainsi les ions d'uranium (III) et (IV) dans les solutions aqueuses (33) (34) comme les halogénures d'U(III) et d'U(IV) (28) (29) présentent ces spectres caractéristiques. La structure des ions d'après Seaborg (30) serait en effet (en représentant entre parenthèses le nombre des électrons des couches internes) :

$$\text{U(III)} : (78),\ 5f^3,\ 6s^2,\ 6p^6$$
$$\text{U(IV)} : (78),\ 5f^2,\ 6s^2,\ 6p^6.$$

Par contre l'ion UO_2^+ (35) et le pentachlorure UCl_5 (29) dérivent de la configuration :

$$\text{U(V)} : (78),\ 5f,\ 6s^2,\ 6p^6.$$

Ils ne présentent effectivement aucun spectre d'absorption dans le domaine de longueur d'onde précité. Il en est de même pour les sels d'uranyle dont les spectres d'absorption dans le visible, du reste situés au-dessous de 5 000 Å (36), ont une origine différente.

De ces données générales il est possible de tirer quelques conclusions utiles.

1) Les composés qui dérivent de cations de valence différente et d'un même anion ont des spectres différents : les chlorures UCl_3, UCl_4 et UCl_5 par exemple.

2) Les composés qui dérivent d'un même cation et d'anions différents ont des spectres différents : les halogénures d'U(IV), UF_4, UCl_4 et UBr_4 par exemple.

3) Les différentes formes cristallines allotropiques conduisent à des spectres différents : par exemple deux des variétés du fluorure double Na_2UF_6 (37).

Réciproquement si deux échantillons provenant de différentes méthodes de préparation conduisent à des spectres identiques, on doit se trouver en présence du même composé sous la même forme cristalline.

A. — Techniques utilisées.

On peut obtenir les spectres d'absorption par deux méthodes :

a) Absorption par *transmission :* l'échantillon est éclairé par une source émettant un spectre continu de longueurs d'onde. La lumière traverse le composé à étudier puis elle est concentrée sur la fente du spectrographe.

b) Absorption par *réflexion :* la lumière incidente subit une réflexion sur la substance puis elle est concentrée sur la fente du spectrographe.

La méthode par transmission, grâce à un choix convenable des lampes et des plaques photographiques, permet d'explorer un domaine assez vaste qui s'étend de l'ultra-violet au proche infra-rouge ; les clichés obtenus n'offrent qu'un faible fond continu.

Cependant cette méthode présente de grandes difficultés techniques lors de l'examen de produits hygroscopiques et pour les études à très basse température.

La seconde méthode donne des clichés qui présentent un fond continu dû aux réflexions parasites. Elle est de plus limitée par une forte absorption générale au-dessous de 5 000 Å.

Elle permet toutefois une étude commode des produits hygroscopiques qu'il n'est pas nécessaire d'extraire des tubes scellés dans lesquels ils ont été introduits après préparation. Il est facile d'autre part d'opérer à basse température en vase de Dewar non argenté, dans l'azote liquide par exemple.

C'est la raison pour laquelle nous avons adopté la méthode d'absorption par réflexion.

Il était prudent toutefois de mettre en parallèle les résultats donnés par les deux méthodes ; cette comparaison a été réalisée par K. M. Sancier et S. Freed (38) dans le cas du tétrachlorure d'uranium. Les auteurs, opérant par transmission, trouvent des bandes d'absorption identiques à celles obtenues par R. Rohmer, M. et R. Freymann et leurs collaborateurs (29) qui utilisaient la réflexion.

Dans le domaine étudié la méthode d'absorption par réflexion permet une caractérisation complète.

1) **Description du montage** (Le montage est schématisé fig. 3). — Une lampe à filament de tungstène envoie un faisceau lumineux concentré par une lentille L_1 sur le tube scellé porte-échantillon I placé verticalement dans un vase de Dewar non argenté contenant de l'azote

liquide ; le faisceau réfléchi est focalisé sur la fente du spectrographe par l'intermédiaire d'une lentille L_2 ; les axes du faisceau incident et du faisceau réfléchi sont horizontaux et forment entre eux un angle de 45° environ.

Le réglage consiste à déplacer convenablement le tube I et les lentilles pour obtenir une image nette et lumineuse de l'échantillon sur la fente du spectrographe; on parfait le réglage en observant le contraste de l'image obtenue sur verre dépoli, ce qui se fait en éliminant au maximum les réflexions parasites.

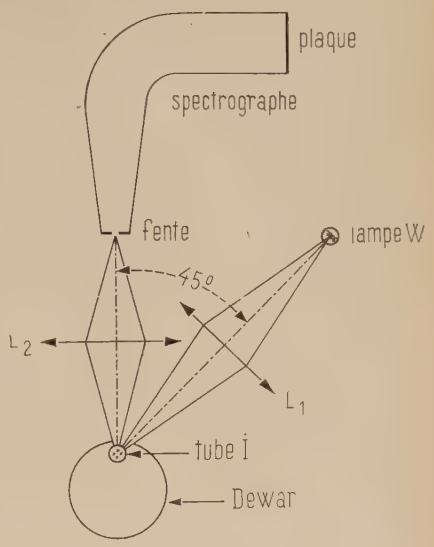


Fig. 3.

Le spectre est alors photographié ; nos temps de pose varient de 15 à 60 minutes suivant la qualité des contrastes. Le spectre de bandes est encadré par deux spectres de l'arc au fer.

2) **Méthode de repérage.** — Pour le repérage des maxima d'absorption nous utilisons un densitomètre sur lequel nous enregistrons d'une part le spectre de bandes étudié et d'autre part, l'un des spectres de raies de l'arc au fer. Des repères à la lame de rasoir sont tracés sur le cliché parallèlement aux raies ; ils coupent le spectre de bandes et permettent ainsi de déterminer, par superposition des enregistrements, les positions des maxima d'absorption.

Pour connaître la précision que l'on peut attendre des méthodes utilisées, nous avons photographié le spectre d'une lampe à vapeur de mercure (basse pression) et comparé les positions des raies à celles de l'arc au fer. Le résultat nous a montré que l'on obtenait une précision supérieure à l'angström.

Le repérage des maxima des bandes d'absorption pourrait être un peu moins précis. Nous avons toutefois constaté qu'en enregistrant à plusieurs reprises le même cliché l'erreur est de l'ordre de l'angström.

3) **Appareil utilisé.** — Le spectrographe est un Huet, type BII à deux prismes (dispersion 13 Å par millimètre à 4 100 Å) ; l'objectif très

lumineux convient bien à ce genre d'étude, car il est ouvert à F/4,7. Nous utilisons des plaques Panchro 2 000 anti-halo de Guilleminot. Nous employons un microdensitomètre Vassy de Kodak, doué d'un pouvoir séparateur du reste supérieur à celui du spectrographe.

4) **Spectres d'absorption.** — Nous avons établi à la température de l'azote liquide les spectres, inconnus jusqu'ici, de UBr_3, $UOBr_2$, $UOBr_3$ et UBr_5 et repris celui de UBr_4 (29).

Toutes les fois qu'un même composé était susceptible de deux préparations à partir des oxydes, celles-ci ont été effectuées et les spectres comparés. Nous avons ainsi étudié :

UBr_4, préparé par la méthode d'Hermann (9) et par celle que nous proposons (chap. II, E) ;

UBr_3, obtenu par la méthode d'Alibegoff (5) ;

$UOBr_2$, provenant d'une part des réactions mises au point par J. Powell (13) et d'autre part de la décomposition de $UOBr_3$ (chap. II, D) ;

$UOBr_3$ et UBr_5, préparés par nos méthodes (chap. II, C et F).

Pour chaque échantillon on fait varier :

— les temps de pose entre 15 minutes et 1 heure,

— l'ouverture de la fente du spectrographe qui doit être la plus faible possible tout en restant compatible avec un temps de pose convenable,

— la position de l'échantillon, c'est-à-dire le choix du point d'incidence du faisceau concentré par la lentille L_1.

En général c'est cette dernière variable qui influe le plus sur la qualité et la reproductibilité des spectres : elle produit sur les positions des maxima d'absorption des décalages, dont la valeur est quelquefois supérieure aux erreurs de repérage et au plus de 5 Å. Ils s'expliquent par l'anisotropie des cristaux étudiés ainsi que l'ont remarqué Sancier et Freed (38) dans l'étude du spectre d'UCl_4.

Nous avons constaté que certains maxima de faible intensité peuvent ne pas apparaître pour certaines incidences lumineuses sans que la cause puisse être attribuée à un contraste insuffisant du cliché qui proviendrait d'une pose trop courte ou d'une position défectueuse de l'échantillon. On aurait pu envisager d'attribuer cette disparition à la présence d'impuretés susceptibles de donner des spectres propres recouvrant partiellement le spectre fondamental. Cette hypothèse nous semble devoir être rejetée dans le cas du bromure bisublimé dans la vapeur de brome entraînée par un courant d'azote. Le produit ainsi obtenu est très pur ; des maxima secondaires sont toutefois visibles sur certains clichés, sans apparaître sur d'autres. On peut donc être tenté d'attribuer ces faibles écarts aux variations des conditions de mesures et en

particulier aux divers passages de la lumière à travers les couches plus ou moins éparses.

Nos spectres ne tiennent compte en tout cas que des maxima d'absorptions qui apparaissent sous toutes les incidences lumineuses ; l'ensemble des bandes indiquées pour chaque composé est, en fait, très largement suffisant pour permettre une caractérisation.

B. — Mesures.

Les mesures ont été effectuées à la température de l'azote liquide.

1) **Étude du bromure** UBr_4. — *a*) Méthode de préparation d'Hermann par action de la vapeur de brome sur un mélange d'oxyde U_3O_8 et de carbone porté à 900° C, suivie d'une sublimation du tétrabromure à 600° C. Les plaquettes minces de tétrabromure ont un pouvoir réflecteur élevé. Le produit est isolé dans le tube en verre où il a été sublimé.

b) Méthode personnelle par action du tétrabromure de carbone sur l'oxyde UO_3 à 165° C. On obtient une poudre brune microcristalline, peu réfléchissante ; ce composé, au contraire du précédent, n'a pas été soumis à purification par sublimation, le spectre obtenu dénotant un produit suffisamment pur pour que cette opération s'avère inutile.

Les deux spectres provenant du bromure UBr_4 préparé par les méthodes (*a*) et (*b*) sont en effet identiques quant aux positions et aux intensités relatives des minima et des maxima d'absorption pourvu que ceux-ci soient marquants ou isolés. La première préparation donne des spectres plus contrastés que la seconde ainsi qu'il était à prévoir ; ce phénomène doit être attribué à la différence de granulométrie.

Le tableau IV représente les principaux maxima d'absorption du bromure UBr_4, obtenu par la méthode (*a*) ; il comprend les valeurs moyennes des longueurs d'onde en Å, avec les écarts observés et les nombres d'onde en cm^{-1}. Une troisième colonne donne l'intensité et la largeur des bandes d'absorption. Les bandes principales du tétrabromure d'uranium préparé par la méthode (*b*) sont marquées d'un astérisque dans la deuxième colonne.

2) **Étude de l'oxybromure** $UOBr_2$. — *a*) Méthode de préparation de J. Powell par action du brome sur l'oxysulfure $U_3O_2S_4$, suivie d'un traitement à 600° C.

b) Notre propre méthode par décomposition de l'oxybromure $UOBr_3$ à 300° C.

Les deux spectres sont encore identiques. Cependant le premier spectre est ici encore plus contrasté que le second pour la même raison

de granulométrie. La première préparation donne en effet des cristaux bien visibles et la seconde une poudre microscristalline.

Les intensités des maxima d'absorption sont nettement plus faibles que celles du tétrabromure UBr_4 ; le spectre moins contrasté ne permet pas un repérage aussi rigoureusement exact d'où une imprécision légèrement plus élevée sur les positions des bandes ; cette variation était toujours de l'ordre de $\pm 2{,}5$ Å et en conséquence nous ne l'avons pas indiquée.

Le tableau V donne les principaux maxima en longueur d'onde (Å) et en nombre d'onde (cm^{-1}) de l'oxybromure $UOBr_2$ obtenu par le procédé *a*). Les maxima de $UOBr_2$ préparé par la méthode *b*) sont marqués d'un astérisque.

Tableau IV (UBr_4)

(Å)	(cm^{-1})	I
6 509 ± 1	15 363	Is
6 502 ± 1	15 379 *	
6 446 ± 2	15 513 *	ms
6 406 ± 2	15 610	
6 359 ± 1	15 725	fs
6 316 ± 2	15 832 *	Is
6 270 ± 2	15 948	fs
6 034 ± 2	16 572 *	Is
5 993 ± 3	16 686	md
5 789 ± 2	17 274 *	fs
5 669 ± 1	17 639	ms
5 590 ± 2	17 889 *	Id
5 563 ± 1	17 975	

Tableau V ($UOBr_2$)

(Å)	(cm^{-1})	I
6 313	15 840	fd
6 303	15 865 *	f
6 275	15 936	fd
6 263	15 967	f
6 238	16 031 *	fs
6 187	16 163 *	fd
5 913	16 912 *	md
5 907	16 929	fd
5 867	17 044	f
5 842	17 117 *	ms
5 730	17 452	fd

3) **Étude du bromure** UBr_3. — Nous avons eu recours à une méthode de préparation identique avec deux variantes :

a) Réduction par l'hydrogène à 550° C d'un tétrabromure pur obtenu selon le procédé d'Hermann et purification du tribromure par traitement sous hydrogène à 600° C, pour séparer le tétrabromure qui éventuellement n'aurait pas été réduit.

b) Réduction identique mais effectuée sur un tétrabromure obtenu par notre propre méthode ; le tribromure comme le tétrabromure n'ont pas été purifiés par traitement à 600° C.

Le premier produit se présente en cristaux noirs bien réfléchissants ; le second, brun foncé, est microcristallin. Les deux spectres sont identiques mais celui qui provient du premier procédé est ici encore plus contrasté. Les résultats sont condensés dans le tableau VI.

Tableau VI (UBr_3)

(Å)	(cm^{-1})	I
6 603 ± 2	15 144	ms
6 586 ± 1	15 183	
6 543 ± 2	15 283 *	Is
6 390 ± 1	15 649 *	ms
6 138 ± 2	16 291	md
6 047 ± 1	16 537 *	ms
5 978 ± 2	16 728	fs
5 950 ± 1	16 806 *	Is
5 945 ± 2	16 820	
5 901 ± 2	16 946	md
5 806 ± 1	17 223 *	ms
5 798 ± 2	17 247	
5 728 ± 1	17 458 *	Id
5 283 ± 0	18 928	
5 242 ± 1	19 076	md

4) **Étude de l'oxybromure** $UOBr_3$. — Il a été préparé par notre méthode au tétrabromure de carbone. Nous n'avons observé aucun spectre ni au cours des réglages sur verre dépoli, ni sur les différents clichés obtenus même pour de longs temps de pose et des positions variables du tube porte-échantillon. L'oxybromure d'uranium pentavalent ne possède donc pas de spectre d'absorption dans cette région spectrale.

5) **Étude du bromure** UBr_5. — Il est préparé par notre méthode au tétrabromure de carbone. Ici encore aucun spectre caractéristique de UBr_5 n'est observé; toutefois un spectre faible de UBr_4 est reconnu par simple superposition des clichés de UBr_4 et UBr_5; ceci ne saurait nous étonner, car l'impureté majeure de UBr_5 de par son instabilité est UBr_4. Nous en déduisons que le bromure UBr_5 ne possède pas de bandes d'absorption propres dans la région spectrale étudiée.

C. — Tableau comparatif des maxima d'absorption.

Certaines bandes peuvent se retrouver fortuitement aux mêmes positions pour des composés différents; ce ne peut être le cas que si la différence des longueurs d'ondes est inférieure à 5 Å. On constate qu'il en est ainsi pour :

5 728 Å de UBr_3 et 5 730 Å de $UOBr_2$
6 316 Å de UBr_4 et 6 313 Å de $UOBr_2$

ces bandes en nombre très limité ne correspondent jamais aux maxima les plus intenses. Elles ne sauraient être dues à des impuretés mais à une simple coïncidence due au grand nombre de bandes obtenues pour les divers composés, dans un domaine spectral assez limité.

Le tableau VII condense les résultats.

Tableau VII

UBr_4	UBr_3	$UOBr_2$
	6 603	
	6 586	
	6 543	
6 509		
6 502		
6 446		
6 406		
	6 390	
6 359		
6 316		
		6 313
		6 303
		6 275
6 270		
		6 263
		6 238
		6 187
	6 138	
	6 047	
6 034		
5 993		
	5 978	
	5 950	
	5 945	
		5 913
		5 907
	5 901	
		5 867
		5 842
	5 806	
	5 798	
5 789		
		5 730
	5 728	
5 669		
5 590		
5 563		
	5 283	
	5 242	

D. — Conclusion.

Nous avons pris les spectres d'absorption, entre 5 000 et 7 000 Å, des composés UBr_3 et $UOBr_2$; ces spectres n'avaient pas encore été étudiés et seul celui de UBr_4 était connu dans la série des bromures et oxybromures d'uranium.

Nous avons constaté, d'autre part, que ni UBr_5 ni $UOBr_3$ ne possèdent de bande d'absorption dans le même domaine spectral.

Ces caractérisations sont importantes car elles permettent de compléter et de renforcer les conclusions de l'analyse chimique.

Les solides étudiés sont en effet très hygroscopiques et facilement oxydables et la méthode physique employée permet leur étude directement dans les tubes scellés où ils ont été préparés.

Aussi ces mesures offrent plus de garanties que les résultats de l'analyse chimique des solutions aqueuses, à laquelle peuvent être faites certaines objections :

a) Les composés peuvent subir des transformations pendant leur transfert ou au cours des dissolutions ; c'est ainsi que le bromure UBr_3 subit une rapide oxydation en solution avec dégagement d'hydrogène ; de même le bromure comme l'oxybromure d'uranium pentavalent donnent en solution des ions d'U(IV) et d'U(VI) sans que l'on puisse conclure si les solides étaient effectivement des mélanges où si l'ion d'U(V) n'a pas subi une dismutation immédiate selon le schéma :

$$2U(V) \rightarrow U(IV) + U(VI).$$

b) L'analyse pondérale distingue difficilement des composés de formules aussi voisines que UBr_3 et $UOBr_3$.

Notre étude spectrale permet de répondre, au moins partiellement, à ces diverses objections :

1° L'absence de spectre caractéristique pour UBr_5 et surtout pour $UOBr_3$ tend à prouver que ces composés dérivent bien du degré d'oxydation V de l'uranium.

2° L'oxybromure $UOBr_3$ n'est pas un mixte comportant des composés bromés ou oxybromés de l'U(III) ou (IV).

3° L'oxybromure $UOBr_3$ est bien un composé distinct de UBr_3 malgré la faible différence des proportions pondérales.

4° L'oxybromure $UOBr_2$ n'est pas un mixte de UBr_4 et UO_2 comme peut le laisser croire sa décomposition à 800° C :

$$2UOBr_2 \rightarrow UO_2 + UBr_4.$$

5° L'identité des spectres de UBr_4 pris sur des échantillons qui proviennent de la méthode au carbone, d'une part, et, d'autre part, de notre procédé au tétrabromure de carbone, permet de valider celui-ci.

6° Il en est de même pour notre méthode de préparation de $UOBr_2$ par décomposition de $UOBr_3$, comparée à celle qui utilise la bromuration de l'oxysulfure $U_3O_2S_4$: l'identité des deux spectres valide la méthode que nous proposons.

On peut cependant encore objecter que l'on n'a pas démontré que l'oxybromure $UOBr_2$ n'est pas un mixte qui contiendrait entre autres du bromure d'uranyle ; on peut aussi regretter de ne pas avoir de caractérisation physique de $UOBr_3$ et UBr_5. Nous aurons recours maintenant aux méthodes d'absorption infra-rouge et de diffraction de rayons X.

CHAPITRE IV

Spectres d'absorption infra-rouge.

Les sels d'uranyle sont caractérisés dans l'infra-rouge par des bandes d'absorption situées à 860 et 930 cm^{-1} (39) (40) ; elles correspondent à certaines fréquences de vibration de l'ion UO_2^{++}. Les oxydes d'uranium possèdent également dans l'infra-rouge des fréquences caractéristiques (40) (41).

Il nous a paru intéressant de montrer que l'oxybromure $UOBr_2$, malgré la présence d'un groupement U — O dans la formule, ne présentait pas ces fréquences de 860 et 930 cm^{-1} mais d'autres fréquences caractéristiques de ce groupement ou de cet oxybromure.

Nous avons eu recours, pour cette étude à deux techniques différentes.

1) Dans le domaine compris entre 6 et 15 microns, le prisme du spectrophotomètre infra-rouge était en chlorure de sodium ainsi que les lames entre lesquelles est intercalée la substance ; celle-ci doit être préalablement broyée et tamisée ; ce qui s'effectue sous atmosphère d'azote sec, dans le caisson étanche.

2) De 15 à 25 microns, le prisme était en bromure de cæsium mais, pour des raisons techniques, l'oxybromure était isolé dans du bromure de potassium : 10 à 20 mg de produit sont broyés avec 1 g de KBr parfaitement sec ; l'opération se fait encore dans le caisson étanche ; la poudre est ensuite pastillée sous vide.

Nos mesures ont mis en évidence que l'oxybromure $UOBr_2$ ne possède aucune bande d'absorption dans le domaine qui s'étend de 6 à 15 microns ; par contre entre 15 et 25 microns nous avons observé une bande intense assez large, dont le maximum est situé à 500 cm^{-1} ; elle est accompagnée d'une bande faible à 546 cm^{-1}.

Cette dernière est sans doute liée à une fréquence de répétition de vibration du réseau cristallin.

L'absence de bande à 860 et 930 cm^{-1} distingue $UOBr_2$ des sels d'uranyle.

La bande d'absorption située à 500 cm^{-1}, qui ne se retrouve pas dans les sels d'uranyle, est caractéristique de l'oxybromure $UOBr_2$; elle pourrait cependant être liée à la fréquence propre de vibration du groupe U — O, et cette propriété serait alors commune à des composés similaires : $UOCl_2$ par exemple.

L'oxybromure $UOBr_3$ qui est beaucoup plus hygroscopique que $UOBr_2$, n'a pas pu être étudié avec assez de certitude, les techniques d'isolement n'étant pas suffisamment au point dans ce cas exceptionnel pour empêcher une transformation partielle de ce composé au cours des manipulations.

CHAPITRE V

Spectres de diffraction de rayons X.

Nous avons établi les spectres de diffraction de rayons X des différents bromures et oxybromures d'uranium connus. Notre intention était de les caractériser par cette méthode et de montrer que les nouveaux composés préparés donnaient un spectre différent de celui des composés déjà connus. La comparaison de ces spectres entre eux, et avec ceux des oxydes, permet, sauf dans un cas, l'identification caractéristique de chacun des bromures et oxybromures d'uranium.

Cette étude devait confirmer et étendre les conclusions données par les déterminations de spectres d'absorption. Alors que les dérivés pentavalents et hexavalents ne donnent pas de spectres d'absorption dans le visible on pouvait en effet espérer les caractériser de façon univoque par leur spectre de diffraction X. L'analyse cristallographique permet aussi de mettre en évidence la présence éventuelle d'oxydes dont les spectres d'absorption se limitent à l'infra-rouge.

Seuls étaient connus jusqu'ici les spectres X du bromure UBr_3 (42) et des différents oxydes de l'uranium : UO_2 (43) ; U_3O_8 (44) ; l'oxyde UO_3 employé pour nos préparations était amorphe.

Nous avons utilisé soit le montage Seemann-Bohlin avec anticathode de cuivre et monochromateur de Guinier, soit la méthode Debye-Scherrer avec anticathode de cuivre et filtre de nickel. Les intensités des raies de diffraction obtenues ont été évaluées au densitomètre Vassy.

L'isolement des produits devait être soigneusement assuré en raison de leur extrême sensibilité à la vapeur d'eau atmosphérique : un produit tel que $UOBr_3$ par exemple se transforme en l'espace de quelques secondes. Toutes les manipulations ont donc été faites dans le caisson étanche en atmosphère d'azote sec, les produits pulvérisés étaient introduits dans des capillaires soit placés entre des rondelles de matière plastique (chlorure de polyvinyle) serrées dans le porte-échantillon. Ce

dernier procédé assure une moindre étanchéité mais permet de recourir au système Seeman-Bohlin. Ce montage joint à l'avantage d'une précision supérieure celui qui résulte de l'emploi du monochromateur de Guinier à savoir la suppression du fond continu, avantage appréciable dans le cas des composés de l'uranium qui sont particulièrement absorbants. Nous avons limité généralement l'emploi de la méthode Debye-Scherrer au cas des produits les plus hygroscopiques.

L'introduction en tube capillaire nécessite une technique particulièrement délicate. Nous employons l'appareil décrit figure 4. C'est un

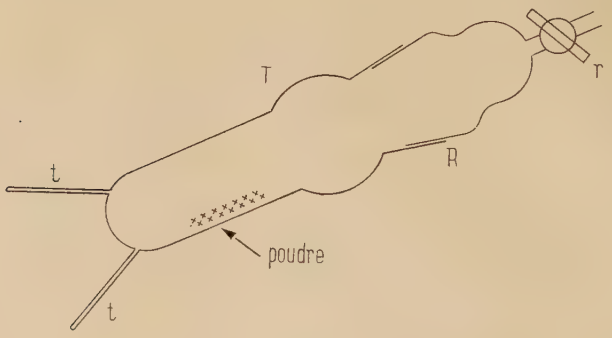


Fig. 4.

tube à essai T muni d'un bouchon rodé R à robinet r ; sur le fond de ce tube, aminci par soufflage, des capillaires t sont étirés et fermés à leur extrémité (diamètre : 4 à 5 dixièmes de millimètre ; épaisseur : 30 à 40 microns) et la poudre à étudier est broyée finement et introduite dans le tube T ; cette manipulation s'effectue aussi dans le caisson étanche. Le remplissage des capillaires se fait sous vide ; ceux-ci sont enfin séparés à la flamme.

Sur la figure 5 sont représentées les distances réticulaires en Å et les intensités relatives des principales raies de diffraction correspondantes, pour les composés : UO_2Br_2, $UOBr_3$, $UOBr_2$, UBr_4. Sur la même figure nous avons donné :

— les principales distances réticulaires, avec les intensités correspondantes, des oxydes UO_2 et U_3O_8 ;

— les distances réticulaires d, sans les intensités relatives, du bromure UBr_3, ces valeurs de d ont été, en effet, calculées à partir des mesures de Zachariasen (42) par application des diagrammes de Hull.

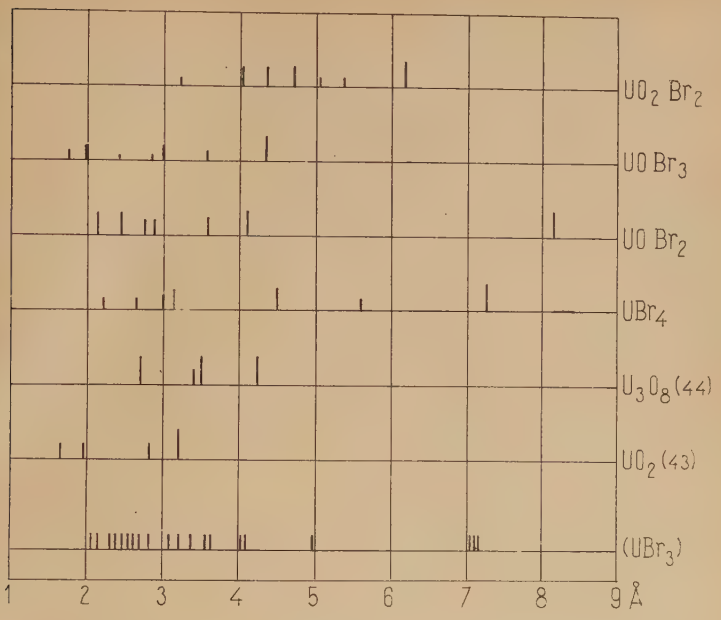


Fig. 5.

TABLEAU VIII ($UOBr_3$)

(Prigent) (*) (D.-S.) (**)	
d (Å)	I p. 100
4,25	100
3,51	20
2,97	50
2,805	20
2,38	20
2,07	
1,971	50
1,89	
1,715	20
1,45	

TABLEAU IX (UO_2Br_2)

(Prigent) (S.-B.)	
d (Å)	I p. 100
6,049	100
5,262	30
4,968	30
4,63	80
4,258	80
3,957	80
3,551	
3,12	30

(*) Le nom propre entre parenthèses indique, par son auteur, la méthode de préparation chimique à laquelle nous avons fait appel.
(**) (S.-B.) : Seemann-Bohlin (D.-S.) : Debye-Scherrer.

Le bromure UBr_5 mal cristallisé donne des bandes trop floues pour en permettre la caractérisation.

La méthode confirme que l'oxybromure $UOBr_3$ est un composé parfaitement défini, son spectre étant absolument distinct de celui des bromures, des oxybromures et des oxydes connus. Le tableau VIII donne pour $UOBr_3$ les distances réticulaires et les intensités relatives correspondantes.

La même conclusion peut être tirée pour UO_2Br_2. L'absence de raies de UO_2 dans le spectre du composé obtenu par notre méthode ($Br_2 + UO_2$) est une indication de pureté particulièrement précieuse et tend à confirmer le rendement élevé de la synthèse.

Le tableau IX donne les distances réticulaires et les intensités relatives de ce composé.

Le spectre de $UOBr_2$ est un spectre d'identification de ce corps ; il

Tableau X ($UOBr_2$)

d (Å) (Prigent) (D.-S.)	d (Å) (Powell) (S.-B.)	I p. 100
	9,6	10
	8,0	100
	5,8	10
	4,88	10
	4,63	10
3,93	4	90
	3,58	10
3,47	3,52	70
	3,38	10
3,25	3,29	40
	3,05	10
2,97	2,99	45
2,80	2,84	45
2,77	2,79	65
2,66	2,71	60
2,59	2,62	40
2,49	2,53	40
2,48	2,46	30
2,43	2,43	10
2,39	2,4	85
2,285	2,29	10
2,23	2,25	10
2,14	2,148	10
2,09	2,083	50
1,99	2,07	85
1,935	1,94	35
1,867	1,875	25
1,785	1,797	50
1,611	1,615	30
1,59	1,59	30
1,572	1,57	30

Tableau XI (UBr_4)

L (*) (cm) (Hermann) (S.-B.)	L (*) (cm) (Prigent) (S.-B.)	d (Å)	I p. 100
	0,72	12,84	30
1,34	1,31	7,12	100
1,7	1,69	5,52	35
	1,94	4,8	30
	2,06	4,5	35
2,14	2,12	4,37	60
2,74	2,71	3,435	10
3,05	3,04	3,08	52
	3,08	3,03	
3,14	3,14	2,97	47
3,32	3,30	2,83	23
	3,40	2,75	10
3,62	3,60	2,59	30
	3,75	2,50	10
	4,0	2,35	10
4,22	4,19	2,247	22
4,32	4,30	2,19	35
4,47	4,44	2,125	
4,55	4,54	2,08	
5,5	5,51	1,735	
	5,68	1,686	
	6,30	1,533	
	6,50	1,49	
	6,60	1,47	

(*) L = distance en centimètres mesurée entre la raie primaire et les raies de diffraction.

prouve que le produit n'est pas un mélange de UO_2 et de UBr_4. Notre méthode de préparation et le procédé à l'oxysulfure donnent des spectres identiques.

Le tableau X donnent les distances réticulaires et les intensités mesurées.

Le spectre du bromure UBr_4 est caractéristique de ce composé. Les deux préparations de UBr_4, selon Hermann et par notre procédé au tétrabromure de carbone, mènent à des spectres absolument semblables quant à la position et les intensités relatives des raies de diffraction, représentées dans le tableau XI par les distances réticulaires correspondantes.

Ainsi se trouvent confirmées nos conclusions relatives à l'oxybromure d'uranium pentavalent qui n'est pas un mixte de composés bromés ou oxybromés de l'uranium de valence 4 et 6.

Les nouvelles méthodes de préparations proposées se trouvent validées en accord avec l'analyse chimique et les spectres d'absorption.

CONCLUSIONS

La préparation des bromures et des oxybromures supérieurs de l'uranium — l'un des buts de ce travail — exigeait la mise en œuvre d'une méthode originale de bromuration de l'oxyde d'uranium hexavalent UO_3. Nous avons eu recours essentiellement au tétrabromure de carbone, à la fois réducteur et bromurant. Il présente l'avantage de permettre l'élimination de l'oxygène sous forme de composés volatils ; sa réactivité en phase liquide le rend d'ailleurs utilisable à température suffisamment basse pour obtenir, malgré leur faible stabilité thermique, des produits purs.

Les composés connus jusqu'ici étaient : UBr_3, UBr_4, $UOBr_2$ et UO_2Br_2, tous difficiles à préparer par suite de leur très grande sensibilité à la vapeur d'eau et de leur extrême réactivité avec l'oxygène.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

1° La préparation à 110° C d'un nouvel oxybromure $UOBr_3$ suivant la réaction :

$$2UO_3 + 4CBr_4 \rightarrow 2UOBr_3 + 4COBr_2 + Br_2.$$

$UOBr_3$ est une poudre noire qui s'altère instantanément sous l'effet de l'air humide.

2° L'obtention à 108° C en tube scellé d'un bromure pentavalent UBr_5 mélangé à des traces du composé UBr_4.

Ce nouveau dérivé est également préparé par action du bromure de carbonyle liquide sur l'oxyde UO_3 en tube scellé à 108° C.

UBr_5, très instable, se décompose dès 95° C sous la pression atmosphérique :

$$2UBr_5 \rightarrow 2UBr_4 + Br_2.$$

L'intérêt de ces composés nouveaux est de compléter la liste des dérivés de l'uranium pentavalent limitée jusqu'ici à UF_5, UCl_5 et peut-être U_2O_5.

3° Le tétrabromure d'uranium UBr_4 préparé précédemment par Hermann (9) par action du brome sur un mélange d'oxyde UO_2 et de carbone à 900° C a été obtenu dès 165° C :

$$UO_3 + 3CBr_4 \rightarrow UBr_4 + 3COBr_2 + Br_2.$$

4° $UOBr_3$ se décompose à 300° C pour donner l'oxybromure $UOBr_2$:

$$2UOBr_3 \rightarrow 2UOBr_2 + Br_2.$$

La seule méthode de préparation de $UOBr_2$ signalée jusqu'ici était celle de J. Powell (13) (bromuration d'un oxysulfure suivie d'une distillation) ; elle est plus compliquée que celle que nous proposons.

5° $UOBr_3$ s'oxyde dès 140° C dans l'oxygène sec pour donner le bromure d'uranyle UO_2Br_2, préparé par J. Powell et R. W. Nottorf (14) grâce à l'action de l'oxygène sur UBr_4.

6° La synthèse de UO_2Br_2 n'avait pu être effectuée par action du brome sur l'oxyde UO_2 à pression ordinaire. En opérant en tube scellé à 215° C, avec le brome liquide, sous une pression de 45 atmosphères, nous aboutissons à un bromure d'uranyle à 95 p. 100.

Pour caractériser tant les composés nouveaux obtenus que les bromures et oxybromures précédemment signalés, il nous a paru utile d'effectuer une détermination systématique de leurs spectres de diffraction de rayons X ainsi que de leurs spectres d'absorption dans le visible et quelquefois dans l'infra-rouge. Il était indispensable, en effet, de prouver que ces composés avaient un caractère défini et n'étaient pas des mélanges comme pouvaient le laisser supposer parfois leur instabilité et leur tendance à la dismutation.

Nous avons donc été amené à établir de nouveaux spectres relatifs aux bromures et oxybromures d'uranium ; en effet, seuls étaient connus le spectre visible du tétrabromure UBr_4 et le spectre X du tribromure UBr_3. Les mesures ont été rendues souvent difficiles en raison de la grande hygroscopicité de nos produits et de la nécessité de préparer les échantillons en atmosphère inerte et rigoureusement sèche.

Les conclusions de l'analyse spectrale confirment et complètent celles de l'analyse chimique. Les principales sont les suivantes :

1° Les composés trivalents et tétravalents donnent des spectres d'absorption dans le visible formés de bandes nombreuses et étroites alors que les dérivés pentavalents — qui ne possèdent qu'un électron sur la sous-couche $5f$ — ne donnent aucun spectre d'absorption. Cette particularité des dérivés pentavalents avait déjà été constatée sur UCl_5 par R. Rohmer, R. Freymann et leurs collaborateurs (8).

2° Les spectres d'absorption ou de diffraction du bromure UBr_4 préparé par Hermann (9) et par nous-même sont identiques, ce qui valide le nouveau mode d'obtention.

Il en est de même pour les spectres de l'oxybromure $UOBr_2$ obtenus à partir du produit de J. Powell (13) et selon notre propre méthode.

Les spectres X, ou les spectres visibles, des dérivés $UOBr_2$, UBr_4 et UO_2, tous dissemblables, montrent que cet oxybromure est un composé défini et non pas un mélange de UO_2 et de UBr_4, sa décomposition ne s'effectuant qu'à 800° C grâce à la volatilité de UBr_4 selon le schéma :

$$2UOBr_2 \rightarrow UBr_4 + UO_2.$$

3° UBr_3 donne un spectre visible spécifique alors que l'oxybromure $UOBr_3$ ne présente aucune bande d'absorption ; ceci le distingue du précédent bromure auquel pouvait faire penser la proximité des formules pondérales.

$UOBr_3$ et UBr_3 ont d'ailleurs des spectres de diffraction X bien distincts.

4° L'absence d'un spectre d'absorption pour le bromure UBr_5 tend à confirmer le caractère pentavalent du dérivé selon les prévisions de l'analyse chimique.

5° Le spectre de diffraction du bromure d'uranyle permet la caractérisation du produit obtenu par synthèse.

6° Le spectre d'absorption infra-rouge de l'oxybromure $UOBr_2$ permet de le distinguer des sels d'uranyle.

En définitive, nous avons préparé et isolé deux nouveaux dérivés de l'uranium pentavalent (dont les composés se bornaient jusqu'ici au fluorure et au chlorure) : $UOBr_3$ et UBr_5, ce dernier par deux méthodes différentes. Une étude spectrale différencie ces deux dérivés des autres combinaisons oxygénées ou bromées de l'uranium dont nous avons établi systématiquement les spectres. De nouvelles préparations de UBr_4, de $UOBr_2$ ainsi que de UO_2Br_2 sont proposées ; l'individualité et la pureté des produits obtenus sont caractérisées par leurs spectres X et leurs spectres d'absorption dans le visible et l'infra-rouge.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. A. Webster. — Report CK-873, 20 août 1943.
(2) W. Biltz et H. Muller. — *Z. anorg. Chem.*, 1927, **163**, 295.
(3) R. Rohmer et J. Prigent. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 665.
(4) J. J. Katz et E. Rabinowitch. — *The chemistry of uranium*, part. I, N.N.E.S., Div. VIII, 1951, **5**.
(5) G. Alibegoff, 1886, **233**, 119.

(6) R. W. Nottorf et J. Powell. — Report CC-1524, 10 mars 1944.
(7) A. S. Newton, D. Johnson, A. Kant et R. W. Powell. — Report CC-705, 7 juin 1943.
(8) R. Rohmer, Mme R. Freymann, R. Freymann, Mlle A. Chevet et P. Hamon. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **143**, 609.
(9) H. Hermann. — *Thèse.* Université de Göttingen, 1861.
(10) O. Hönigschmid. — *Monatsh.*, 1915, **36**, 51.
(11) A. Colani. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1907 [8], **12**, 59.
(12) R. W. Nottorf et J. Powell. — Report CC-1781, 10 août 1944.
(13) J. Powell. — Report CC-1778, 18 août 1944.
(14) J. Powell et R. W. Nottorf. — Report CC-1500, 17 juin 1944.
(15) A. von Unruh. — Université de Rostock, 1909.
(16) T. Fairley. — *Chem. News*, 1890, **62**, 227.
(17) W. Biltz et H. Muller. — *Z. anorg. Chem.*, 1927, **163**, 295.
(18) P. Lebeau. — *C. R.*, 1922, **174**, 388.
(19) Auger. — *Bull. Soc. Chim.*, 1913, **13**, 109.
(20) R. W. Nottorf. — Report CC-1778, 18 août 1944.
(21) J. Prigent. — *C. R.*, 1953, **236**, 710.
(22) N. W. Gregory. — Report RL-4.6.940, 13 décembre 1945.
(23) J. Prigent. — *C. R.*, 1954, **238**, 102.
(24) J. Prigent. — *C. R.*, 1954, **239**, 424.
(25) von Bartal. — *Liebigs Ann.*, 1906, **345**, 244.
(26) E. Peligot. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1842 [3], **5**, 36.
(27) J. Prigent et F. Naveau. — *Bull. Soc. Chim.*, 1956, **4**, 561.
(28) F. Ephraïm et M. Mezener. — *Helv. Chim. Acta*, 1933, **16**, 1257.
(29) R. Rohmer, Mme R. Freymann, R. Freymann, Mlle Chevet et P. Hamon. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **143**, 603.
(30) G. T. Seaborg et J. J. Katz. — *The actinide elements.* N.N.E.S., Div. IV, 1954, **14** A.
(31) M. Yost, H. Russel Jr. et S. Garner. — *The rare-earth elements.* John Wiley et Sons, editors, New York, 1947.
(32) C. K. Jørgensen. — *Journal of inorganic and nuclear chemistry*, 1955, **1**, nos 4-5, 301.
(33) S. Kato. — *S. Scient. Paper, Inst. Phys. Chem. Res.*, 1930, **13**, 49.
(34) Becquerel. — *C. R.*, 1885, **101**, 1252.
(35) K. A. Kraus, F. Nelson et G. L. Johnson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2510.
(36) G. H. Dieke et A. B. F. Duncan. — *Spectroscopic properties of uranium compounds.* N.N.E.S., Div. III, 1949, **2**.
(37) D. M. Gruen et M. Fred. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3850.
(38) M. Sancier et S. Freed. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 349.
(39) G. K. T. Conn et C. K. Wu. — *Trans. Farad. Soc.*, 1938, **34**, 1483.
(40) J. Lecomte et R. Freymann. — *Bull. Soc. Chim.*, 1941, **8**, 622.
(41) F. Naveau. — Diplôme d'Études Supérieures, Faculté des Sciences de l'Université de Rennes, janvier 1956.
(42) W. H. Zachariasen. — *Acta Cryst.*, 1948, **1**, 265.
(43) M. Hering et P. Perio. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **19**, 351.
(44) W. H. Zachariasen. — Report N-1973, 1945.

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3379. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4025. — 1-1960.

ÉTUDE SUR LA STABILITÉ DE L'ARAGONITE ET SUR LE MÉCANISME DE LA TRANSFORMATION ARAGONITE-CALCITE (*)

Par Mme MONDANGE-DUFY

INTRODUCTION

Le carbonate de calcium existe sous trois formes cristallines : l'aragonite, la vatérite et la calcite. La calcite rhomboédrique est la forme stable tandis que les deux autres variétés — la vatérite hexagonale et l'aragonite orthorhombique — sont métastables ; il suffit en effet de les chauffer vers 450° C pour qu'elles se transforment d'une manière irréversible en calcite.

Il s'agit là de transformations dans l'état solide relativement simples et le sujet a été beaucoup étudié au laboratoire de Vitry, tant au point de vue de la préparation de ces phases qu'au point de vue de la cinétique du changement de structure cristalline (**).

Notre but dans ce travail de thèse a été de pousser aussi loin que possible l'interprétation du processus de ces transformations en apportant de nouveaux faits expérimentaux et également de nouvelles théories.

Nous rappelons que la cinétique de ces transformations peut être étudiée avec beaucoup de précision par la méthode dilatométrique et à

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 20 juin 1958 devant la Commission d'examen.

(**) R. Faivre, *XI^e Congrès Int. de Chimie pure et appliquée*, Londres, 1947 ; R. Faivre et R. Wallaeys, *C. R.*, 1950, **231**, 285 ; M. Pruna, *Thèse Paris*, 1951 ; J. Chaudron, H. Mondange et M. Pruna, *Proceedings of the International symposium on the reactivity of solids*, Gothenburg, 1952 ; C. Frois, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1954.

titre d'exemple, nous indiquons l'interprétation d'une isotherme dilatométrique selon le schéma suivant :

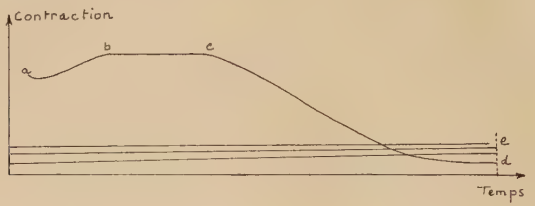


Figure. — La courbe *abcd* correspond à un tour de cylindre enregistreur :
ab : mise en température de l'éprouvette ;
bc : période d'incubation ;
cd : expansion correspondant à la transformation de l'aragonite en calcite ;
de : retrait correspondant au frittage de l'éprouvette de calcite enregistré pendant les 3 tours suivants du cylindre.

Au cours d'une période plus ou moins longue correspondant à la partie *bc* du schéma ci-dessus, aucune de nos techniques — diffraction des rayons X, spectrographie infra-rouge, dilatométrie — n'a pu nous indiquer une transformation dans le solide. Nous avons songé à une modification dans la répartition des défauts du cristal qui pourrait s'effectuer au cours de ce recuit : peut-être s'agit-il d'une interaction entre les défauts qui donnerait lieu à la formation de germes ; à partir de ceux-ci, s'effectuerait la nouvelle cristallisation, c'est-à-dire la transformation en calcite.

Deux faits peuvent paraître en accord, comme nous le verrons, avec cette hypothèse de travail : d'une part l'influence de certaines impuretés sur la stabilité de l'aragonite, d'autre part, le fait que la transformation s'effectue bien par germination et croissance.

Nous avons cherché également à nous rendre compte si les courbes cinétiques pouvaient être comparées avec celles de phénomènes semblables tels que la recristallisation des métaux ; nous avons vu que la théorie d'Avrami relative à la transformation des phases par germination et croissance, qui se trouve bien vérifiée dans la recristallisation de l'aluminium, s'applique aussi à la transformation aragonite-calcite.

Les aragonites que nous avons utilisées étaient, soit naturelles, soit obtenues par double décomposition à 100° C à partir de solutions de carbonates alcalins et de sels solubles de calcium. Il était tout d'abord très important d'étudier la transformation de ces aragonites en fonction des conditions de préparation. Les impuretés retenues au cours de la précipitation ont une grande influence et il était particulièrement intéressant d'étudier la transformation des mélanges, c'est-à-dire le comportement d'un mélange d'aragonites ayant des stabilités très diffé-

rentes. Enfin on pouvait également interpréter les différences de stabilité en supposant des compositions différentes, mais il fallait pour cela imaginer des techniques analytiques très fines car si l'on devait rencontrer des écarts à la stœchiométrie, ils n'étaient évidemment pas très grands.

Notre exposé se divise en cinq parties :

1° Résultats des dosages effectués sur les carbonates de calcium utilisés au cours de notre étude. Examen critique de travaux récents sur la précipitation de $CaCO_3$ et la stabilité relative de l'aragonite et de la calcite.

2° Observation de la transformation sur platine chauffante.

3° Étude cinétique de la transformation de l'aragonite précipitée par la méthode classique de double décomposition et de la transformation de l'aragonite naturelle.

4° Étude de la transformation d'aragonites précipitées dans différentes conditions et influence des impuretés.

5° Étude du vieillissement et des mélanges de poudres d'aragonites de stabilités très différentes.

CHAPITRE PREMIER

Dosage du calcium et du gaz carbonique dans les carbonates de calcium.

EXAMEN CRITIQUE DE TRAVAUX RÉCENTS SUR LA PRÉCIPITATION DE $CaCO_3$ ET SUR LA STABILITÉ RELATIVE DE L'ARAGONITE ET DE LA CALCITE

Au cours de ce travail, nous avons observé que la cinétique de la transformation de l'aragonite en calcite variait avec les conditions de préparation de l'aragonite ou la provenance de l'aragonite naturelle et il a paru indispensable de faire des dosages pour connaître la composition exacte de ces carbonates. Différents échantillons de calcite ou d'aragonite, naturels ou précipités, ont été analysés. Si les dosages n'ont pas été faits avec une précision suffisante pour déceler de faibles écarts à la stœchiométrie, ils ont permis de reconnaître que les aragonites sont généralement beaucoup moins pures que les calcites. Ce dernier résultat est intéressant car il est en accord avec des travaux récents qui mettent en évidence l'influence des impuretés lors de la préparation des phases métastables du carbonate de calcium.

1. **Dosage du calcium et du gaz carbonique dans les carbonates de calcium utilisés.** — Le calcium a été dosé par une solution 0,1 M de com-

plexon III en présence de murexide comme indicateur [1]. Nous avons opéré sur 200 mg de carbonate environ pour avoir une précision de l'ordre de 0,1 p. 100.

Le gaz carbonique a été dosé par attaque acide du carbonate et absorption en milieu alcalin [2] [3] [4]. Pour l'attaque, nous avons choisi l'acide phosphorique sirupeux qui produit un dégagement lent de CO_2 ; celui-ci est absorbé dans deux tubes en U remplis aux 2/3 d'amiante sodée et au 1/3 de perchlorate de magnésium anhydre. Il a été commode d'utiliser comme vase à réaction un appareil de Schrœdter. Pour espérer une précision de 0,05 p. 100, il faut faire une prise d'essai de 500 mg.

Tous les échantillons examinés se sont révélés purs aux rayons X, c'est-à-dire qu'aucune raie étrangère au diagramme de la calcite, ou de l'aragonite, ou de la vatérite n'a été décelée. Les tableaux suivants indiquent les teneurs en Ca et CO_2 des carbonates étudiés ainsi que la valeur moyenne du rapport de la teneur en Ca à la teneur en CO_2.

TABLEAU I. — *Résultats des analyses de calcite.*

Échantillons	p. 100 Ca ± 0,08	p. 100 CO_2 ± 0,05	Ca/CO_2 ± 0,004
Valeur théorique	40,08	44,02	0,9107
Spath d'Islande	40,06	43,98	0,912
Calcite provenant de dépôts calcaires des grottes de Cabrerets	39,93	43,93	0,910
Calcite provenant de la recristallisation de vatérite [1]	40,08	43,99	0,911
Calcite précipitée à 15° avec un peu d'aragonite [2]	39,85	43,90	0,909
Marbre blanc [3]	39,61	44,15	0,900

[1] Une vatérite pure laissée dans l'eau à température ambiante s'est entièrement transformée en calcite au bout de trois semaines ; le diagramme obtenu aux rayons X est celui d'une calcite avec des raies très fines et on observe au microscope des rhomboèdres petits, mais bien formés, et aucune trace de vatérite.

[2] Calcite précipitée à 15° à partir de solutions N de $CaCl_2$ et de Na_2CO_3 et filtrée après un séjour de 2 heures dans sa liqueur-mère. Cette calcite renferme cependant un peu d'aragonite.

[3] Marbre blanc de densité $d = 2,71$ dont le diagramme obtenu par diffraction des rayons X est identique à celui de la calcite pure.

[1] G. SCHWARZENBACH, W. BIEDERMANN et F. BANGERTER, *Helv. chim. Acta*, 1946, 29, 811.

[2] G. CHARLOT et D. BEZIER, *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, Paris, 1949.

[3] A. I. VOGEL, *Quantitative inorganic analysis*, Londres, 1951.

[4] I. M. KOLTHOFF et E. B. SANDELL, *Textbook of quantitative inorganic analysis*, Londres, 1950.

TABLEAU II. — *Analyses d'aragonites* (1).

Échantillons	p. 100 Ca ± 0,08	p. 100 CO_2 ± 0,05	Ca/CO ± 0,04
Théorique.	40,08	44,02	0,9107
1° Aragonite naturelle de Téruel. . . .	39,70	43,75	0,907
2° Aragonite précipitée à partir de Na_2CO_3 et $CaCl_2$.	39,76	43,74	0,909
3° Aragonite précipitée à partir de Na_2CO_3 et $Ca(NO_3)_2$	39,19	43,73	0,896
4° Aragonite précipitée à partir de $KHCO_3$ et $CaCl_2$	39,76	43,76	0,908
5° Aragonite précipitée à partir $KHCO_3$ et $Ca(NO_3)_2$.	39,81	—	—
6° Aragonite précipitée à partir K_2CO_3 et $CaCl_2$.	39,77	43,66	0,911
7° Aragonite précipitée à partir K_2CO_3 et ($CaCl_2$ + 20 p. 100 KCl)	39,11	—	—

(1) Les aragonites précipitées ont toutes été préparées par double décomposition à 100° C : on a toujours versé rapidement la solution de sel soluble de calcium dans la solution de carbonate et on a filtré immédiatement de façon à éviter la formation de calcite.

Le tableau II montre que les aragonites analysées sont beaucoup moins proches des teneurs théoriques en Ca et CO_2 que les calcites précédentes. Nous avons alors cherché à doser d'autres éléments à côté du calcium et du CO_2 dans ces aragonites :

La spectrographie indique la présence de traces notables de Sr ainsi que la présence de Fe, Mg, Si, Al, Ti, Na dans l'aragonite naturelle 1.

L'aragonite précipitée 2 retient 0,08 p. 100 de Na (*) et 0,11 p. 100 de Cl.

L'aragonite 3 retient 0,11 p. 100 de Na et surtout 0,3 p. 100 Mg présent comme impureté dans le nitrate de calcium utilisé.

L'aragonite 4 retient 0,16 p. 100 de K (**).

L'aragonite 5, préparée avec le même nitrate de calcium que l'aragonite 3, ne retient cependant aucune trace décelable de Mg ; on peut remarquer que la teneur en Ca est sensiblement la même que celle de l'aragonite 4. La double décomposition en milieu CO_3H^-, donc à *p*H relativement bas, n'entraîne pas Mg dans le carbonate précipité.

(*) Dosages effectués au photomètre à flamme par M. Rink, chef de travaux à la Faculté des Sciences.

(**) Dosage effectué par M. Albert, chef de service des applications des radioéléments au laboratoire de Vitry.

L'aragonite 6 retient 0,11 p. 100 de K et l'aragonite 7 en a retenu 0,5 p. 100.

Toutes ces aragonites retiennent des quantités notables d'impuretés qui expliquent l'écart constaté entre les teneurs mesurées et théoriques en Ca et CO_2.

TABLEAU III. — *Analyses de vatérites.*

Échantillons	p. 100 Ca ± 0,08	p. 100 CO_2 ± 0,05	Ca/CO_3 ± 0,004
Vatérite à partir de CO_2 et $CaCl_2$ ammoniacal (1)	39,39	43,78	0,900
Vatérite à partir de $(NH_4)_2CO_3$ et $Ca(NO_3)_2$ (2).	37,62	43,11	0,870

(1) Vatérite obtenue selon la méthode indiquée par M. Fayard (5) ; la recristallisation de cette vatérite, pure d'après le diagramme de rayons X, a donné de la calcite, voir tableau I.

(2) Double décomposition à 100° C entre solutions N de carbonate d'ammonium et de nitrate de calcium contenant l'impureté Mg.

Ces quelques résultats indiquent que lorsqu'on passe de la calcite rhomboédrique à l'aragonite orthorhombique et à la vatérite hexagonale, la teneur en impuretés du carbonate de calcium augmente. Ces impuretés, qui n'ont pas été décelées par rayons X, peuvent avoir une influence déterminante sur la forme cristallographique du carbonate de calcium.

2. **Résultats récents obtenus dans la précipitation du carbonate de calcium.** — L'examen critique de travaux récents sur la précipitation du $CaCO_3$ vient à l'appui des observations précédentes.

L'action néfaste du CO_2 dans les doubles décompositions qui conduisent à la vatérite a été reconnue par R. Faivre et R. Wallaeys (6), puis par M Fayard (5). De Keyser et Degueldre (7) ont étudié l'influence de la température sur la forme cristalline du $CaCO_3$ précipité et ils ont observé que pour une même température, les pourcentages de calcite, aragonite et vatérite variaient selon qu'ils opéraient en milieu neutre, c'est-à-dire en versant la solution de Na_2CO_3 dans celle de $CaCl_2$, ou en milieu alcalin, en faisant l'inverse. Selon Brooks, Clark et Thurston (8),

(5) M. FAYARD, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1953.

(6) R. FAIVRE et R. WALLAEYS, *C. R. Acad. Sci.*, 1950, **231**, 285.

(7) W. L. DE KEYSER et L. DEGUELDRE, *Bull. Soc. chim. belge*, 1950, **59**, 40.

(8) R. BROOKS, L. M. CLARK et E. F. THURSTONE, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1950, **A 243**, 145.

la tendance à la précipitation des phases métastables du carbonate de calcium est accrue non seulement en augmentant la concentration de certaines substances d'addition (phosphate de sodium, ion Mg^{2+}, solution saturée de NaCl avec ion Mg^{2+} présent), mais aussi en augmentant la vitesse de précipitation.

En reproduisant au laboratoire les différentes formes de dépôts calcaires observés dans les grottes, Mlle T. Pobeguin (9) obtient de la calcite, de l'aragonite — et même de la vatérite de façon transitoire — selon que la vitesse d'évaporation de l'eau suintante est lente ou rapide. Elle interprète ces résultats à partir des différences de solubilité entre aragonite et calcite et des limites de sursaturation des solutions bicarbonatées. Ces résultats pourraient également s'interpréter d'une façon un peu différente en faisant intervenir la vitesse avec laquelle la solution bicarbonatée perd son CO_2. Quand cette vitesse est grande — plus grande surface de suintement ou existence d'un courant d'air — le pH de la solution s'élève ; certains ions étrangers peuvent précipiter avec le carbonate de calcium et il y a alors formation d'aragonite. Au contraire, quand la vitesse de départ de CO_2 est faible, la solution bicarbonatée plus riche en CO_2 laissera déposer de la calcite. J. W. Murray dans son travail sur les dépôts de calcite et d'aragonite dans les grottes (10) signale que des facteurs physiques tels que la vitesse de l'arrivée d'eau à la surface, l'étendue de la surface et l'humidité relative, agissent probablement sur la composition de la solution.

Les travaux de Zeller et Wray (11) prouvent que le premier des facteurs dont dépend la forme cristalline du $CaCO_3$ est la teneur en impuretés des cristaux. Cette teneur dépend du pH, de la température, de la concentration en impuretés de la solution, du temps pendant lequel le précipité reste au contact de sa liqueur mère, de la solubilité du polymorphe et de la grosseur des cristaux, tous ces facteurs étant étroitement liés. D'après Wray et Daniels (12) la transformation d'aragonite en calcite qui est extrêmement lente à la température ambiante, se produit dans la liqueur mère par dissolution de l'aragonite plus soluble et recristallisation en calcite.

Ces différentes observations sont à rapprocher de celles de A. F. Korzhinski (13) qui indique qu'une certaine quantité de strontium (1 à 3,6 p. 100) est caractéristique de l'aragonite naturelle.

(9) T. Pobéguin, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 1791 et communication à *Société Min. Crist.* du 13 juin 1957.

(10) J. W. Murray, *J. Géol.*, 1954, **62**, 481.

(11) F. J. Zeller et J. L. Wray, *Bull. amer. Association Petrol. Geol.*, 1956, **40**, 140.

(12) J. L. Wray et F. Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 2031.

(13) A. F. Korzhinski, *Zapiski Vsesoyug Mineral.*, Obshchestva, 1956, **85**, 535.

Celle-ci ne serait pas une simple modification polymorphique du carbonate de calcium ; elle serait différente du carbonate de calcium synthétique orthorhombique exempt de strontium. On peut alors se demander si l'aragonite — qu'on rencontre fréquemment à l'état naturel et qui continue à se former dans les dépôts laissés par les eaux calcaires dans certaines grottes — ne pourrait pas être stabilisée par une certaine teneur en impuretés.

Cette idée a été abordée par G. M. MacDonald dans sa publication sur les relations d'équilibre aragonite-calcite à température et pression élevées ([14]). Pour ce travail il utilise de la calcite naturelle et de l'aragonite précipitée selon la méthode de Keyser et Degueldre, pure aux rayons X. Il précise qu'il n'utilise pas l'aragonite naturelle, celle-ci n'étant généralement pas assez pure. La courbe d'équilibre de MacDonald se trouve à environ 1500 bars au-dessous de celle établie par Jamieson ([15]) par des mesures de conductibilité électrique de solutions d'aragonite et de calcite. Pour les mêmes raisons que MacDonald, Jamieson a travaillé avec de l'aragonite précipitée selon la méthode de Keyser et Degueldre, et de la calcite naturelle. L'aragonite ainsi précipitée retient toujours du sodium et très probablement les deux variétés cristallographiques du $CaCO_3$ utilisées dans ces deux recherches n'avaient pas rigoureusement la même composition. Cette composition aurait pu être la même si on avait utilisé une aragonite précipitée et la calcite provenant de sa transformation par traitement thermique. Par suite d'un léger écart probable dans la composition de l'aragonite et de la calcite utilisées, les courbes d'équilibre ainsi établies peuvent être légèrement faussées. La variation d'énergie libre qui accompagne la transformation aragonite-calcite à 25° C et sous 1 atmosphère a été déterminée par les deux auteurs : Jamieson trouve pour ΔG une valeur de -270 cal/mole et MacDonald une valeur de -160 ± 70 cal/mole. Remarquons que ces valeurs sont faibles et il ne paraît pas facile de les déterminer avec précision. Les résultats de Jamieson et MacDonald, qui indiquent une pression d'équilibre à 25° C égale respectivement à 3 920 et 2 800 bars, confirment la métastabilité de l'aragonite à 25° C sous 1 atmosphère. Un travail plus récent de Clark ([16]) se trouve en bon accord avec celui de Jamieson. MacDonald ([14]) étudie ensuite les effets sur l'équilibre d'autres constituants pouvant former des solutions solides avec le carbonate de calcium, et après un raisonnement thermodynamique, il conclut que de petites quantités de $PbCO_3$, $SrCO_3$, dans les aragonites naturelles ne paraissent pas devoir stabiliser l'aragonite. Pour résoudre ainsi cette question de la stabilisation possible de l'aragonite par des

([14]) G. M. MacDonald, *Amer. Min.*, 1956, **41**, 744.
([15]) J. C. Jamieson, *J. Chem. Phys.*, 1953, **20**, 1385.
([16]) S. P. Clark, *Amer. Min.*, 1957, **42**, 564.

impuretés il apparaît tout à fait nécessaire de connaître les grandeurs thermodynamiques avec une précision beaucoup plus grande.

3. **Conclusion.** — Les résultats des analyses des différents carbonates de calcium que nous avons utilisés paraissent être en bon accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs sur la précipitation du $CaCO_3$. Les formes métastables, aragonite et vatérite, seraient obtenues chaque fois que les conditions de préparation favorisent l'entraînement d'ions étrangers dans le précipité. D'autre part, il apparaît qu'il serait très utile de réaliser la préparation d'une aragonite extrêmement pure et d'utiliser la calcite provenant de sa transformation par traitement thermique, pour faire une étude très précise de la stabilité relative de l'aragonite et de la calcite.

CHAPITRE II

Observation de la transformation sur platine chauffante.

Nous avons voulu voir comment la transformation se produisait dans un monocristal et pour cela nous avons suivi la transformation sur la platine chauffante d'un microscope (*).

D'après les travaux de W. L. Bragg ([17]) et de S. Kozu et Kani ([18]), on passe de la structure aragonite à la structure calcite en deux temps :

1° Rotation du groupe CO_3^{2-} par rapport aux ions métalliques voisins.

2° Faible déplacement du groupe CO_3^{2-} le long de l'axe c.

Il en résulte une variation dans l'assemblage des ions CO_3^{2-} et Ca^{2+} et par suite dans le nombre ou l'arrangement des plus proches voisins. Si les deux structures sont du type coordiné 6-6, l'arrangement des 6 ions CO_3^{2-} dans le réseau est différent. Comme les ions Ca^{2+} se trouvent entre les ions CO_3^{2-}, leurs voisins immédiats sont les atomes d'oxygène et le nombre de ces voisins varie avec le mode d'assemblage des unités du réseau : chaque ion Ca^{2+} est en contact avec 9 atomes d'oxygène dans

(*) Ces observations ont été faites au Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne et nous remercions M. Curien, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences, d'avoir mis à notre disposition un microscope à platine chauffante.

([17]) W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc.*, London, 1924, **105 A**, 16-39.

([18]) S. Kozu et K. Kani, *Imp. Acad. Japan Proc.*, 1934, **10**, Part I, 222 ; Part II, 271

l'aragonite et avec 6 atomes d'oxygène dans la calcite. La structure orthorhombique de l'aragonite est formée de couches d'ions Ca^{2+} séparées par une double couche d'ions CO_3^{2-} qui se résout en une seule quand on passe à la structure rhomboédrique de la calcite. Si on admet le mécanisme proposé par Kozu et Kani (18), le passage de la structure orthorhombique à rhomboédrique implique seulement de très petits mouvements d'atomes et se fait pratiquement sans diffusion. Pour de telles transformations, il semble à peu près établi maintenant qu'il n'y a pas de différence essentielle entre les transformations martensitiques et les transformations par germination et croissance, la transformation martensitique se distinguant essentiellement par un mode de croissance extrêmement rapide, avec une énergie d activation nulle ([19]). On peut cependant se demander auquel de ces deux types de transformation le changement de structure du carbonate de calcium peut se rattacher.

Les observations que j'ai pu faire sur platine chauffante montrent comment la nouvelle phase se forme et se développe. Pour cette étude il fallait disposer d'aiguilles d'aragonite relativement minces afin de bien pouvoir suivre la transformation, et cependant de taille suffisante puisque l'emploi de la platine chauffante n'est pas compatible avec celui d'objectifs puissants. Deux sortes d'aragonites ont pu être utilisées.

1. **Aragonite obtenue par diffusion lente selon la méthode de Lucas** ([20]). — La dimension moyenne des aiguilles est de 0,2 mm. La vitesse de chauffage utilisée est telle qu'on monte progressivement à 380° C en 30 minutes, puis à 430° C en 15 minutes. L'observation est faite en lumière polarisée.

Au cours du chauffage, on voit les teintes d'interférence se modifier. Vers 430° C, une ou deux zones sombres se développent dans la direction perpendiculaire à l'axe du cristal, puis plusieurs petits cristaux apparaissent de part et d'autre de cette zone et se multiplient dans la direction de l'axe. Le cristal qui était primitivement de teinte pratiquement uniforme prend un aspect écailleux à mesure que la transformation avance par suite du fractionnement du cristal initial en petits cristaux. Un fait remarquable est que chaque petit domaine ainsi limité croît brusquement, son apparition induit dans son voisinage la formation d'autres germes qui croissent aussi rapidement et la transformation se propage ainsi dans le sens de l'axe du cristal.

([19]) J. Philibert, *Thèse Paris*, 1955. Publication de l'IRSID, 1956, série A, n° 137.

([20]) G. Lucas, *Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 1947, **70**, 185.

Ces observations sont à rapprocher de celles de Burgers et Groen [21] dans la transformation de l'étain gris en étain blanc : ils signalent la formation soudaine de petits domaines d'étain blanc qui croissent en un temps relativement court. De même Schwab [22] dans la transformation du dichromate de potassium à 237° C constate que la transformation de la forme triclinique en la forme monoclinique, ainsi que la transformation inverse, se fait soudainement dans des parties relativement importantes du cristal. Des faits analogues ont été remarqués dans la recristallisation du zinc et du chlorure de sodium où l'on signale un déplacement discontinu du joint de grain. Selon de Boer [23] des mouvements coopératifs de rangées d'atomes, ou des transformations rapides dans de petits domaines tels que les blocs mosaïques, sont certainement très importants dans la transformation des solides.

Fig. 1. — Schémas indiquant les changements de forme subis par le cristal par suite de la transformation. L'influence de l'endroit où la zone sombre s'est d'abord développée sur la courbure du cristal après transformation est très nette.

Dans le cas de la transformation aragonite-calcite, le volume moléculaire passe de 56,1 $Å^3$ à 60,75 $Å^3$. Cette expansion produit des tensions considérables à l'intérieur du cristal. Au cours de la transformation, on voit des cristaux se retourner de 180° ou sens dessus dessous. Après la transformation, le cristal n'a plus de contours rectilignes et il se courbe souvent (fig. 1).

2. **Aragonite naturelle.** — Il s'agit de fines aiguilles d'aragonite provenant de cristallisations en forme d'oursins des dépôts calcaires de la grotte de Moulis [24] (*).

La vitesse de chauffage est la même que précédemment. De même, les teintes d'interférence se modifient légèrement au cours du chauffage ; mais vers 430° C, au lieu de voir apparaître une zone sombre,

[21] W. G. Burgers et L. J. Groen, *Dis. Faraday Soc.*, 1957, n° 13, 183 ; L. J. Groen, *Thèse Delft*, 1956.

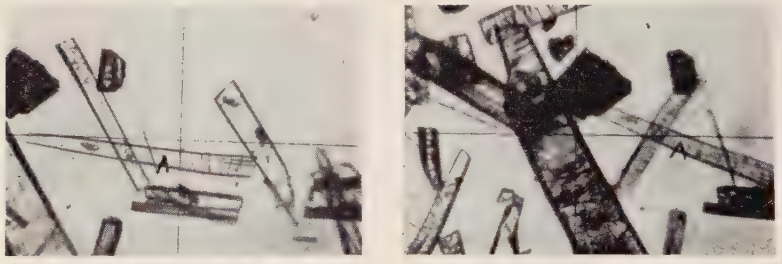
[22] Schwab, *Naturwiss.*, 1941, **29**, 134.

[23] J. H. de Boer, *Dis. Faraday Soc.*, 1957, n° 23, 173.

[24] F. Trombe et M. Foex, *Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 1955, **78**, 410.

(*) Ces échantillons nous ont été fournis par M. Trombe, Directeur de Recherches au C.N.R.S., à qui nous exprimons tous nos remerciements.

c'est une fine ligne noire qui se développe à partir de l'arête du cristal et qui progresse d'un bord à l'autre du cristal à la façon d'une fissure. Puis de petits cristaux croissent de part et d'autre de cette ligne ; en même temps d'autres lignes noires apparaissent un peu partout dans le cristal, provoquant chacune la formation d'autres petits cristaux (fig. 2). Si le cristal est mince et très effilé, un petit nombre de lignes noires apparaît généralement ; mais s'il est plus gros, de nombreuses se développent entre 430° C et 450° C, la transformation se poursuit à partir de là et l'ensemble s'obscurcit rapidement en laissant quelques domaines relativement transparents surtout à la partie effilée du cristal. Après refroidissement, l'aspect des cristaux reste inchangé. Quelques aiguilles ont été prélevées pour faire une mesure d'indice et on a vérifié qu'il s'agissait bien de calcite.



a *b*

Fig. 2. — Observation de la transformation sur des cristaux d'aragonite naturelle provenant de la grotte de Moulis.

a) Cliché pris au moment où 2 lignes noires viennent d'apparaître dans le cristal A. Après les 2 minutes de pose, ce cristal présente 8 lignes noires.

b) Plage voisine montrant un assez gros cristal en voie de transformation. θ = 420° C.

Noter l'apparition de nombreuses lignes noires dans le cristal proche de A et le déplacement de ce cristal au cours du temps de pose.

G = 120.

En résumé, qu'il s'agisse d'aragonite obtenue par diffusion lente ou d'aragonite naturelle, la transformation commence à partir de l'arête du cristal dans un sens grossièrement perpendiculaire à l'axe du cristal et se poursuit ensuite dans le sens de cet axe. Ce fait est à rapprocher de la publication de Johansson ([25]) sur la transformation allotropique de HgI_2 : après une période d'incubation, la germination se produit généralement le long d'une arête et il y a croissance parallèlement à l'autre arête. Ces observations font penser que la croissance de la nouvelle

([25]) Johansson, *Arkiv Kemi*, 1955, **8**, 153.

structure peut partir à la surface ou dans les fissures du cristal, ou à des sous-joints de grains ; elle peut être liée au mouvement de dislocations existant à la séparation des deux phases ainsi que Frank ([26]) et Bilby ([27]) l'ont suggéré.

Le changement de structure du carbonate de calcium a été étudié par Shoji ([28]). Les diagrammes de Laue faits sur des lames minces d'aragonite, taillées perpendiculairement à l'axe *c* et transformées en calcite par chauffage à 450°-500° C, montrent que la direction [001] de l'aragonite tend à devenir approximativement un axe sénaire et qu'un monocristal se transforme en un agrégat de cristaux très fins. Cependant la calcite n'a pas d'axe de symétrie sénaire, mais seulement un axe ternaire $[111] = [0001]$. Ces faits ne peuvent s'expliquer qu'en admettant que la direction [001] de l'aragonite se transforme en la direction [111] de la calcite et que de plus il y ait formation de macles. Kozu et Kani ([2]) par des études optiques arrivent à la même conclusion. Nos examens en lumière polarisée sur platine chauffante nous permettent seulement de constater la transformation d'un monocristal en un agrégat de petits cristaux. Mais l'observation directe de la transformation permet de penser que, étant donné le temps très court de croissance de chaque petit domaine par rapport à la durée de transformation totale du cristal, la vitesse de croissance ne joue pas de rôle spécifique et la fraction d'aragonite transformée dépend surtout de la vitesse de germination.

CHAPITRE III

Étude cinétique de la transformation par dilatométrie isotherme.

La cinétique d'une transformation dépend à la fois de la vitesse de germination et de la vitesse de croissance, la vitesse de germination étant la vitesse d'apparition des grains de la nouvelle phase. La germination se produit quand les fluctuations d'énergie locale dans le cristal sont suffisantes pour fournir l'énergie d'activation nécessaire. Il ne s'agit pas d'une germination homogène, mais d'une germination sensible à la structure, de sorte que les germes vont se former là où l'énergie à fournir est moindre. Le nombre de germes formés dépend du

([26]) F. C. Frank, *in* W. E. Garner, *Chemistry of the solid state*, Londres, 1955, 16.
([27]) B. A. Bilby, *IIIe Congrès Int. Crist.*, Paris, 1954.
([28]) H. Shoji, *Z. Krist.*, 1933, **84**, 54.

nombre de ces sites particuliers aussi bien que de la valeur moyenne de l'énergie d'activation. Ces sites préférentiels de germination sont généralement associés à quelque type d'imperfection du réseau : lacunes, atomes interstitiels, dislocations ([29]) ([30]).

L'interprétation de la tranformation par la détermination de la vitesse de germination et de la vitesse de croissance n'est pas toujours facile. Une façon simple d'aborder le problème, largement utilisée par Mehl ([31]), Garner ([32]) et leurs collaborateurs, consiste à mesurer directement sous le microscope la vitesse d'apparition des germes et leur croissance ultérieure. Etant donné l'apparition soudaine de chaque petit domaine de calcite, il n'était guère possible d'analyser la transformation par cette méthode. Le développement de la transformation a été étudié en déterminant la fraction transformée en fonction du temps dans des conditions isothermes et cela à différentes températures. Cette étude a été faite par dilatométrie et les résultats obtenus ont pu être interprétés à l'aide des théories modernes des transformations dans l'état solide.

1. **Étude dilatométrique de la transformation.** — Nous allons examiner successivement le cas d'une aragonite précipitée et celui d'une aragonite naturelle.

a) Aragonite précipitée. — Elle a été préparée par double décomposition à 100° C en versant brusquement 250 cm³ d'une solution N bouillante de chlorure de calcium dans 250 cm³ d'une solution N bouillante de carbonate de sodium. Le précipité obtenu est lavé rapidement, repris dans un grand ballon d'eau distillée et agité énergiquement pour un lavage plus efficace, puis filtré et lavé abondamment sur Buchner. Il est ensuite séché à l'étuve à 110° C pendant une nuit. On obtient ainsi une poudre très fine dont les cristaux ont des dimensions de l'ordre de quelques μ.

L'examen du diagramme de diffraction de rayons X obtenu avec cette poudre ne révèle aucune trace de calcite et les raies sont très nettes. Une mesure des paramètres cristallins effectuée avec NaCl comme étalon donne les résultats suivants exprimés en kX : $a = 4{,}94$; $b = 7{,}93$; $c = 5{,}72$. Les valeurs ordinairement adoptées ([33]) pour les paramètres de la maille contenant 4 molécules sont en kX : $a = 4{,}94$; $b = 7{,}94$; $c = 5{,}72$. Les analyses faites sur la poudre bien sèche don-

([29]) P. W. M. Jacobs et F. C. Tompkins, *in* W. E. Garner, *Chemistry of the solid state*, Londres, 1955, 184.

([30]) R. F. Mehl, *Rev. Métall.*, 1957, **54**, 245.

([31]) R. F. Mehl et coll., *J. AIME*, 1942, **150**, 185 et 260 ; *J. AIME*, 1945, **161**, 141.

([32]) W. E. Garner et coll., *J. Chem. Soc.*, 1934, 1872 ; *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 1739 ; *Proc. Roy. Soc.*, 1946, **A 189**, 508.

([33]) *Dana's system of mineralogy*, 1951, **2**.

nent les pourcentages : Ca : 39,76 $\pm$ 0,1 (Th. 40,08) ; CO_2 : 43,74 $\pm$ 0,05 (Th. 44,01) ; Na : 0,08 ; Cl : 0,11. La densité de la poudre déterminée sous vide est égale à 2,877 $\pm$ 3.10^{-3} alors que la densité calculée d'après les paramètres de la maille est égale à 2,944 ([33]).

Les éprouvettes dilatométriques sont des pastilles de 2 mm d'épaisseur environ : 400 mg de poudre additionnés de deux gouttes d'eau qui servent de liant, sont comprimés dans un moule cylindrique en acier trempé de 1 cm^2 de section à l'aide d'une presse à main. La faible épaisseur des pastilles permet d'avoir une meilleure répartition des pressions à l'intérieur du comprimé. Après un recuit de 3 jours à 110° C, les éprouvettes sont prêtes pour les dilatométries qui sont faites dans le sens perpendiculaire à la direction de compression. On utilise un dilatomètre Chevenard ; à une température donnée, l'expansion linéaire, ainsi amplifiée 300 fois, est enregistrée en fonction du temps sur un cylindre faisant un tour en 52 minutes (ou 1 heure ou 24 heures). Par suite de l'influence considérable de la température sur la vitesse de transformation, la température du four qui sert à faire le traitement isotherme doit être réglée avec soin : le système de régulation à tige dilatable déclenche un relais qui permet de faire varier l'intensité du courant d'alimentation du four entre deux valeurs extrêmes dont l'écart est de l'ordre de 0,8 A. Le couple chromel-alumel qui sert à repérer la température est fixé sur le dilatomètre lui-même ; la soudure chaude est placée à l'extrémité de l'éprouvette et la position relative de la soudure chaude par rapport à l'éprouvette reste invariable au cours des diverses expériences. Le repérage de la température peut ainsi être fait à $\pm$ 1° près.

L'étude dilatométrique a été faite entre 366° C et 406° C. Toutes les dilatométries isothermes ont une forme en S caractéristique des phénomènes de germination et croissance (fig. 3). La plupart présentent une période d'incubation avant que l'expansion ne commence à se manifester. Cette expansion est généralement suivie d'un retrait que nous avons attribué à un phénomène de frittage. Cette forme en S indique une réaction autocatalytique. Elle peut s'expliquer par la formation de germes à certains points particuliers du réseau suivie par une croissance relativement rapide de ces germes, ce qui est en accord avec nos observations sur platine chauffante.

La période d'incubation se traduit par une horizontale parfaite après la mise en température de l'éprouvette (fig. 3*b*), et ni les diagrammes de rayons X, ni les spectres infra-rouges (*) n'ont permis de déceler la formation de calcite pendant ce temps. Nous avons déterminé la durée de cette période et nous avons vérifié que nos mesures étaient repro-

(*) Les spectres IR ont été enregistrés au laboratoire de M. Clément Duval, Maître de Recherches au C.N.R.S., à qui nous exprimons tous nos remerciements.

ductibles à une température donnée. De plus, cette mesure ne dépend pas de la longueur de l'éprouvette. Ce fait est important : en effet, on pourrait penser que cette période d'incubation correspond à une transformation faible non décelée par suite d'une sensibilité insuffisante de la méthode expérimentale. S'il en était ainsi, la période d'incubation devrait varier de façon importante quand la longueur de l'éprouvette est divisée par deux. Nous avons vérifié qu'il n'en était rien.

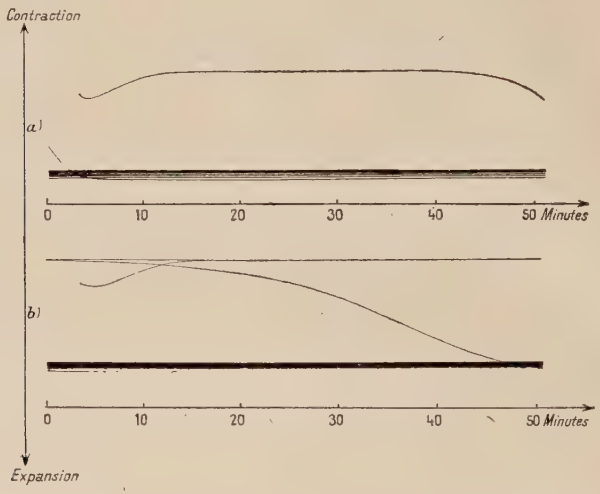


Fig. 3. — Enregistrements dilatométriques relatifs à des éprouvettes de l'aragonite A :
a) isotherme 406° C.
b) isotherme 393° C.

Pour l'étude de la transformation proprement dite, nous avons admis que le degré d'avancement de la transformation était proportionnel à l'expansion enregistrée et nous avons mesuré la pente de la courbe isotherme pour des pourcentages donnés de l'expansion totale (5, 10, 20, ... 90 p. 100) ; à une température donnée, les mesures sont bien reproductibles d'une éprouvette à l'autre. Pour une isotherme donnée, la vitesse mesurée passe par un maximum quand $u(t)$, représentant la fraction transformée en fonction du temps t, atteint environ la valeur 0,6 à 0,7 (fig. 4).

S'il existe un coefficient de température pour la vitesse de transformation, cette vitesse doit être de la forme : $v = \mathrm{K}(\mathrm{T}) f[u(t)]$ où $f u(t)$ est une fonction non spécifiée du degré d'avancement de la transformation, indépendante de la température et possédant une valeur bien

définie pour chaque valeur de $u(t)$. K(T) est uniquement fonction de la température et varie avec elle selon la loi d'Arrhénius : $K(T) = K_0 \exp - E/RT$; K_0 est une constante, R = constante des gaz, T = température en degrés Kelvin, E = énergie d'activation. Pour une valeur donnée de $u(t)$, $f[u(t)]$ a une valeur constante indépendante de la température et $\log v = \log K(T) +$ constante. D'où la relation : $\log v = - E/RT +$ Cte. En portant les valeurs de $\log v$, pour $u(t)$ donné, en fonction de 1/T, on constate que les points s'alignent bien

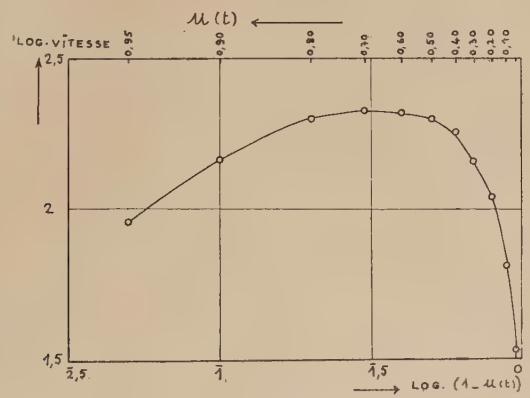


Fig. 4. — Variation de la vitesse de transformation en fonction de la fraction non transformée 1 — $u(t)$ pour l'isotherme 403° C de l'aragonite précipitée.

jusqu'à 10 p. 100 de la transformation et la pente des droites obtenues permet de calculer E = 60 000 cal/mole à 3 000 calories près. Entre $u(t) = 0,1$ et $u(t) = 0,3$, les points se placent, de part et d'autre de 390° environ, sur deux droites de pente différente, dont l'une est parallèle aux précédentes (fig. 5). Au-delà de $u(t) = 0,3$, les points ne s'alignent plus du tout, ce qui prouve que l'expression de la vitesse écrite plus haut n'est plus valable.

Si nous portons les valeurs du logarithme de la durée de la période d'incubation en fonction de 1/T, nous obtenons des points à peu près alignés (fig. 5) et nous pouvons ainsi calculer une énergie d'activation correspondant à ce phénomène. Nous trouvons une valeur de 92 000 cal/mole, valeur très nettement différente de celle déterminée au début de la transformation. De même Ubbelohde ([34]) a remarqué que les explosions dans les solides sont souvent caractérisées par la présence d'une

([34]) Ubbelohde, in W. E. Garner, *Chemistry of the solid state*, Londres, 1955, 270.

période d'incubation et le temps correspondant est généralement lié à la température par une équation d'Arrhénius. Ces faits prouvent que la période d'incubation doit correspondre à un processus thermiquement activé, et il résulte de nos observations qu'elle apparaît comme un phénomène différent de la transformation.

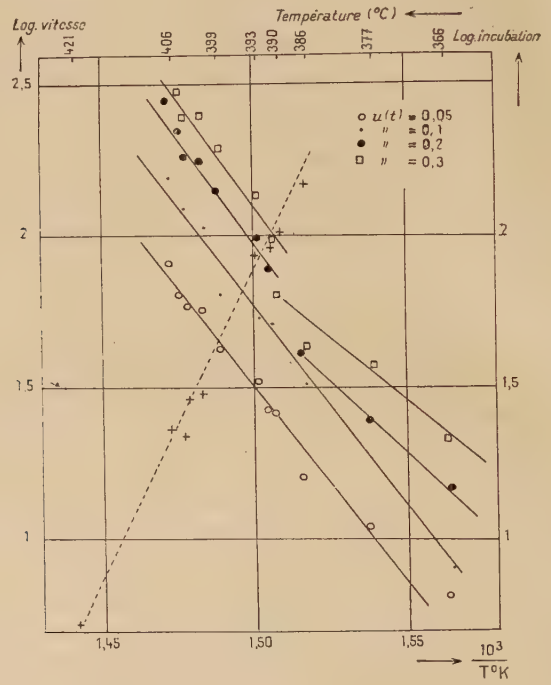


Fig. 5. — Variation du logarithme de la vitesse en fonction de 1/T pour un degré d'avancement donné de la transformation de l'aragonite précipitée.

En trait pointillé figure la droite d'Arrhénius relative à la période d'incubation : + indique le logarithme de la durée de cette période mesurée à T° K.

b) Aragonite naturelle. — L'étude a été faite sur un assez gros cristal d'aragonite naturelle transparente et pratiquement incolore. Le diagramme de diffraction des rayons X est celui d'une aragonite pure. La spectrographie révèle des traces de strontium et de silicium.

Des dilatométries ont été faites dans le sens de l'axe *c* sur des fragments du gros cristal ; elles ont révélé le caractère non homogène de ce cristal. Suivant la partie sur laquelle on a fait le prélèvement, la température de début de transformation varie entre 410° et 450° C et

la courbe présente deux allures différentes : d'abord une transformation rapide après la période d'incubation, puis l'expansion s'arrête pratiquement pour reprendre ensuite lentement (fig. 6*a*). Les courbes n'étant pas reproductibles, nous avons repris l'étude sur une fraction de ce gros cristal que nous avons broyé finement (fig. 6*b*). Nous avons

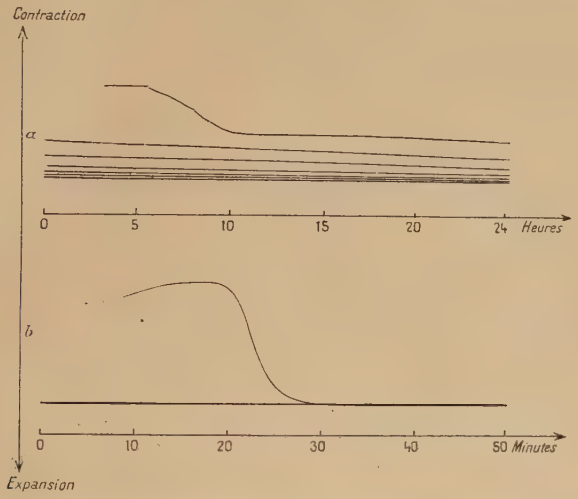


Fig. 6. — Dilatométries isothermes relatives à l'aragonite naturelle transparente :
a) Fragment de gros cristal étudié dans le sens de l'axe *c* : isotherme 404° C enregistrée sur cylindre faisant un tour en 24 heures ;
b) éprouvette faite avec l'aragonite naturelle broyée et comprimée : isotherme 464° C enregistrée sur cylindre faisant un tour en 52 minutes.

ainsi obtenu des dilatométries reproductibles et leur étude entre 422° et 464° C nous a permis de déterminer la valeur E = 84 000 cal/mole jusqu'à 20 p. 100 de la transformation (fig. 7).

La période d'incubation suit également une loi analogue à la loi d'Arrhénius et l'énergie d'activation que l'on peut déterminer est égale à environ 70 000 cal/mole (fig. 10*b*) ; cette valeur est encore très nettement différente de celle déterminée au début de la transformation. Il est intéressant de remarquer que la période d'incubation se retrouve dans l'aragonite naturelle et qu'elle est extrêmement marquée (fig. 6*a*) ; dans les éprouvettes comprimées, une transformation faible pourrait être masquée dans les dilatométries par le jeu des cristallites à l'intérieur de l'agrégat, mais cette éventualité est à éliminer dans le cas d'un cristal unique.

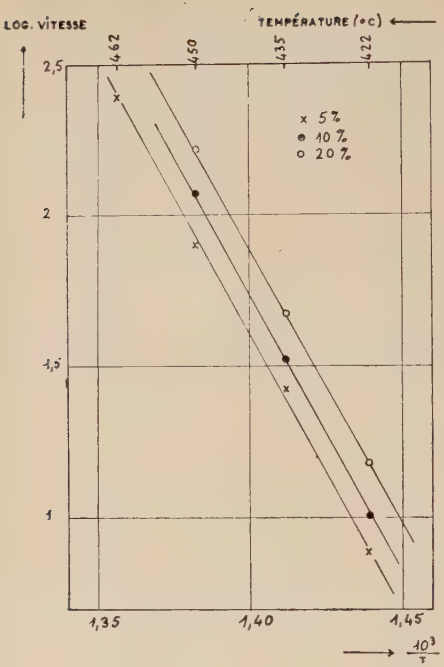


Fig. 7. — Variation du logarithme de la vitesse en fonction de 1/T pour un degré d'avancement donné de la transformation de l'aragonite naturelle.

2. **Interprétation des isothermes dilatométriques.** — Les énergies d'activation que nous venons de déterminer caractérisent l'influence de la température sur la vitesse de transformation. Pour compléter l'étude cinétique, nous avons cherché à établir l'équation qui pouvait lier la fraction transformée $u(t)$ au temps t dans les courbes isothermes. Une interprétation théorique des courbes de transformation isotherme par germination et croissance a été donnée par Avrami ([35]). Cet auteur a établi des relations quantitatives entre les vitesses de germination et de croissance et le volume transformé et, en faisant certaines hypothèses simplificatrices, il a abouti à une expression de la forme : $1 - u(t) = \exp - Bt^k$ (*).

([35]) M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 1103 ; *ibid.*, 1940, **8**, 212 ; *ibid.*, 1941, **9**, 177.

(*) Remarquons que la relation de Mehl et Johnson $1 - u(t) = \exp - \frac{4}{3} NG^3t^4$ correspond à un cas particulier de cette formule plus générale (voir *Trans. AIME*, 1939, **135**, 416).

B est une constante à une température donnée, elle dépend des vitesses de germination et de croissance ; k est une constante qui dépend du mode de croissance et qui peut être déterminée dans des cas simples.

Il était intéressant de voir si la relation d'Avrami, qui s'applique bien à la recristallisation de l'aluminium ([36]) et à la transformation de l'étain blanc en étain gris ([21]) était également valable dans le cas de la transformation aragonite-calcite. Cette relation s'écrit sous forme logarithmique :

$$\log.\log \, 1/1 - u(t) = k \log t + \text{constante.}$$

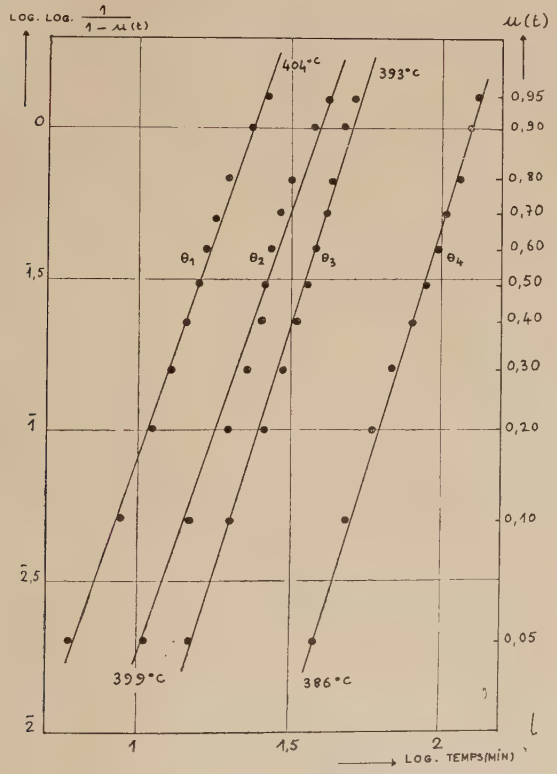


Fig. 8 *a*. — Variation de log.log $1/1 - u(t)$ en fonction du logarithme du temps exprimé en minutes : aragonite précipitée. Isothermes $\theta_1 = 404°$ C ; $\theta_2 = 399°$ C ; $\theta_3 = 393°$ C ; $\theta_4 = 386°$ C.

([36]) PERRYMAN, *Trans. AIME*, 1955, **203**, 1053.

Nous avons porté les valeurs du premier membre de cette équation en fonction de log t pour différentes températures (*). Toutes les isothermes ont donné des droites aussi bien dans le cas de l'aragonite précipitée (fig. 8 *a*) que dans le cas de l'aragonite naturelle (fig. 8 *b*) et la relation précédente se trouve vérifiée.

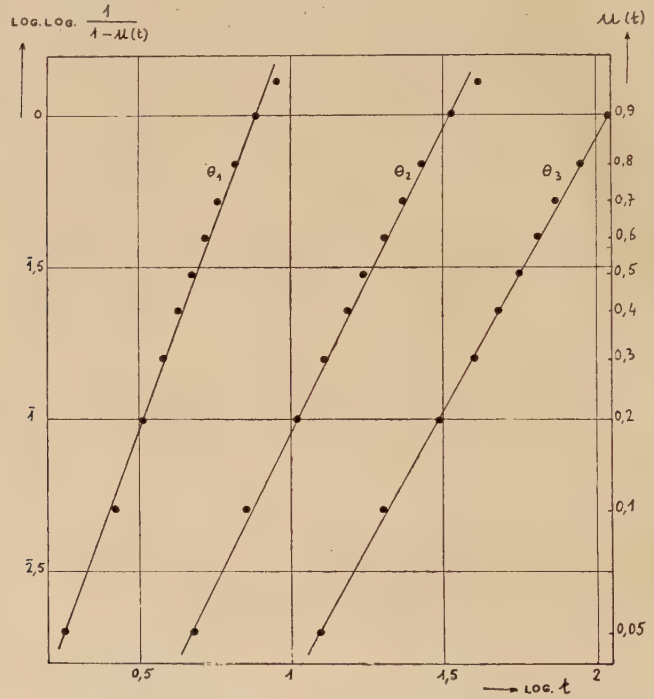


Fig. 8 *b*. — Variation de log.log $1/1-u(t)$ en fonction du logarithme du temps exprimé en minutes : aragonite naturelle broyée et comprimée. Isothermes : $\theta_1 = 464°$ C ; $\theta_2 = 450°$ C; $\theta_3 = 435°$ C.

Un autre aspect des calculs d'Avrami est le suivant : on suppose que les variations de la probabilité de germination n et de la vitesse de croissance, en fonction des facteurs extérieurs, sont approximativement proportionnelles dans un grand intervalle de température et de concentration ; on aboutit ainsi à une expression de la fraction transformée $u(t)$ qui ne dépend que du produit nt (**) ; on suppose aussi que la

(*) L'origine des temps a été prise à la fin de la période d'incubation, une des hypothèses d'Avrami étant de négliger cette période.

(**) L'origine des temps correspond au début du traitement isotherme, c'est-à-dire à la fin de la mise en température de l'échantillon.

probabilité de germination n varie avec la température selon la loi $n = n_0 \exp -E/RT$. Il résulte de ces hypothèses que :

a) Pour une préparation donnée, c'est-à-dire une répartition donnée de la forme et de la grosseur des grains, *la fraction d'aragonite transformée* u(t) *ne dépendrait que* du produit nt et la transformation serait caractérisée par la courbe donnant $u(t)$ en fonction de nt. Par suite, si n est constant à une température donnée, les courbes isothermes donnant la fraction transformée $u(t)$ en fonction de log t doivent se déduire l'une de l'autre par la translation — log n le long de l'axe log t. La vérification est bonne dans le cas de l'aragonite précipitée, mais elle ne l'est pas dans le cas de l'aragonite naturelle (fig. 9).

Fig. 9 *a*.

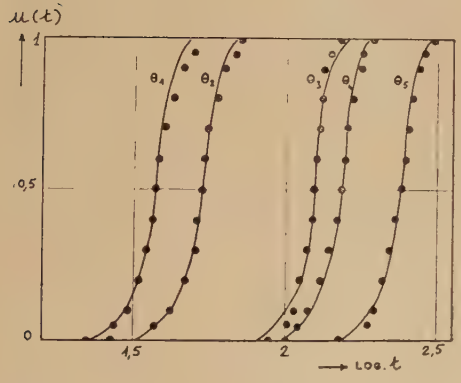


Fig. 9 *b*.

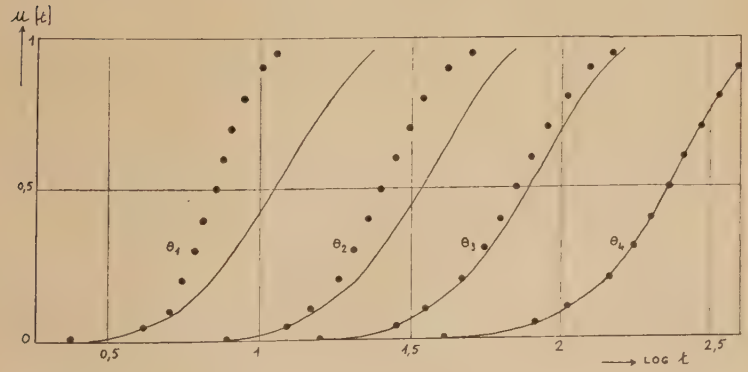


Fig. 9. — Courbes isothermes donnant la fraction transformée $u(t)$ en fonction de log t :

a) pour l'aragonite précipitée à $\theta_1 = 404°$ C ; $\theta_2 = 399°$ C ; $\theta_3 = 393°$ C ; $\theta_4 = 390°$ C ; $\theta_5 = 386°$ C ;

b) pour l'aragonite naturelle à $\theta_1 = 464°$ C ; $\theta_2 = 450°$ C ; $\theta_3 = 435°$ C ; $\theta_4 = 422°$ C. La courbe correspondant à θ_4 a été reportée à θ_1, θ_2, θ_3 et on voit que les points expérimentaux s'éloignent de plus en plus de cette courbe quand la température s'élève.

b) Pour un état d'avancement donné de la transformation, c'est-a-dire $u(t)$ donné, le produit nt serait fixé quelle que soit la température. — Par suite, $\log t = -\log n +$ constante et $\log t$ varie comme $-\log n$ à une constante près. Le temps correspondant à $u(t)$

Fig. 10 *a*.

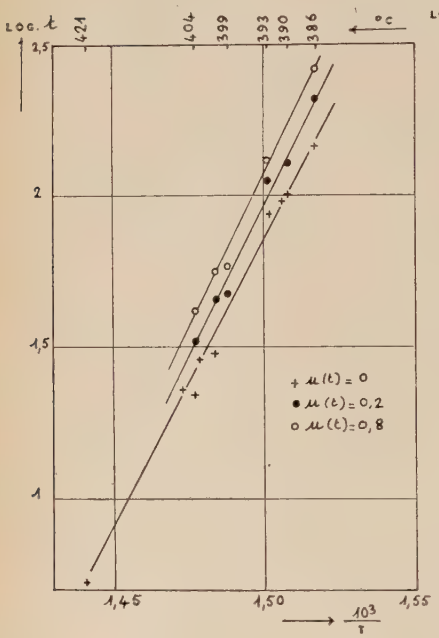


Fig. 10 *b*.

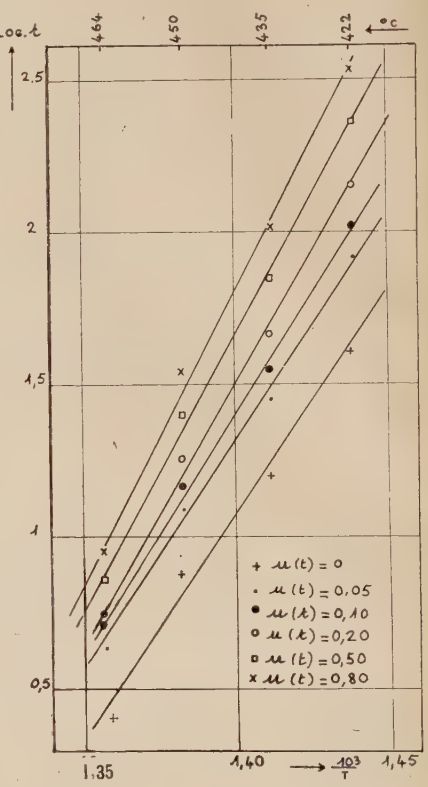


Fig. 10. — Variation du logarithme de la durée du traitement isotherme pour $u(t)$ en fonction de 1/T dans le cas :
a) de l'aragonite précipitée ;
b) de l'aragonite naturelle broyée et comprimée.

donné varierait exponentiellement avec la température et la représentation graphique des variations de $\log t$ en fonction de 1/T donnerait des droites dont la pente permettrait de déterminer l'énergie d'activation de la probabilité de germination. Nous avons porté les valeurs de $\log t$ en fonction de 1/T pour $u(t) = 0$; 0,05 ; 0,1 ; ... ; 0,8 aussi bien pour l'aragonite naturelle que pour l'aragonite précipitée ; les points expérimentaux s'alignent assez bien comme le montre la figure 10. Pour l'aragonite précipitée, la pente des droites reste constante et correspond à $E = 95\,000$ cal/mole. Pour l'aragonite naturelle, la

pente des droites croît progressivement de $u(t) = 0$ à $u(t) = 0{,}8$ et les valeurs de E croissent de 68 000 à 88 000 cal/mole ; par suite la probabilité de germination diminue à mesure que la transformation avance. Ce dernier résultat explique pourquoi, dans le cas de l'aragonite naturelle, les courbes isothermes, tracées en fonction de log t, ne se déduisent pas l'une de l'autre par translation le long de l'axe log t ; cette translation n'est en effet pas possible puisque la valeur log n ne reste pas constante au cours de la transformation.

En résumé, l'étude des courbes de transformation isothermes a permis de déterminer une énergie d'activation au début de la transformation, et cette valeur est beaucoup plus grande pour l'aragonite naturelle, qui se transforme rapidement vers 470° C, que pour l'aragonite précipitée, qui se transforme rapidement vers 410° C. La période d'incubation ne dépend pas de la longueur de l'éprouvette étudiée et elle varie avec la température selon la loi d'Arrhénius ; les valeurs de l'énergie d'activation correspondante sont nettement différentes de celles déterminées au début de la transformation. Le phénomène d'incubation apparaît ainsi comme un processus thermiquement activé, mais différent de la transformation proprement dite. La loi de transformation isotherme est de la forme établie pour les transformations par germination et croissance dans les deux cas examinés. De plus, les courbes de transformation isotherme, construites en fonction de log t, se déduisent l'une de l'autre par translation le long de l'axe log t dans le cas de l'aragonite précipitée, mais cette propriété n'est pas vérifiée pour l'aragonite naturelle.

CHAPITRE IV

Influence des conditions de préparation et des impuretés sur la vitesse de transformation.

De nombreux travaux ont montré que la vitesse de transformation pour un composé donné pouvait varier avec la méthode de préparation utilisée ou les impuretés présentes dans ce composé. Sachse et Haase ([37]) ont étudié l'influence de la pureté de Fe_2O_3 sur la vitesse de transformation en $Fe_2O_3\alpha$. De Boer et Selwood ([38]) montrent que la stabilité de Fe_2O_3 est augmentée par la présence du petit ion Al^{3+} et

[37] Sachse et Haase, *Z. physik. Chem.*, 1950, A 148, 461.
[38] F. E. de Boer et P. W. Selwood, *J. Amer. chem. Soc.*, 1954, 76, 3363.

diminuée par celle du gros ion La^{3+}, l'ion Ga^{3+} qui a pratiquement le même rayon que l'ion Fe^{3+} n'a pas d'action sur cette stabilité. D'après R. Roy ([39]), la température de transformation de $BaTiO_3$ cubique en $BaTiO_3$ hexagonal qui est de 1 460° C est élevée de façon notable par l'addition de tout ion petit, en particulier l'addition de 0,5 mole p. 100 de $CaTiO_3$ augmente cette température de plus de 100° C. Selon Gregg et Razouk ([40]), la vitesse de décomposition de $Mg(OH)_2$ varie avec la méthode de préparation de cet hydroxyde. La transformation de l'aragonite en calcite est également très sensible à la méthode de préparation utilisée ; la stabilité de l'aragonite, que nous caractérisons par la température de début de transformation, varie suivant les ions étrangers retenus en faible quantité au cours de la préparation. Nous avons étudié systématiquement l'influence des conditions de préparation de l'aragonite, puis nous avons introduit volontairement des impuretés alcalines ou alcalino-terreuses dans la poudre d'aragonite pour étudier ensuite sa transformation en calcite.

1. **Étude de l'influence des conditions de préparation.** — Nous avons fait deux séries de doubles décompositions : l'une à partir de $CaCl_2$ et de différents carbonates alcalins, l'autre à partir de $Ca(NO_3)_2$ et des mêmes carbonates alcalins.

a) Dans la série préparée a partir de $CaCl_2$, les diagrammes de rayons X ne permettent pas de déceler de différences quoique l'aspect des cristaux et leurs dimensions varient d'un mode de préparation à l'autre.

Tableau IV. — *Aragonites de la série* $CaCl_2$.

Carbonate alcalin utilisé	Na_2CO_3	K_2CO_3	$KHCO_3$	$(NH_4)_2CO_3$	Cs_2CO_3
Dimension moyenne des cristaux en μ.	2	10	8	10	—
$\Delta\theta$ en °C	366-406	441-467	438-470	428-456	440-465
E d'incubation ± 3 000 cal/mole.	95 000	75 000	106 000	110 000	116 000
E transformation ± 3 000 cal/mole pour $u(t) = 0{,}05$	60 000	85 000	80 000	80 000	—
$u(t) = 0{,}1$.	60 000	75 000	80 000	80 000	86 000

La tableau IV indique, selon le carbonate utilisé, la dimension moyenne des aiguilles d'aragonite, le domaine de température $\Delta\theta$ où la

([39]) R. Roy, *III^e Congrès int. Crist. Paris*, juillet 1954.
([40]) Gregg et Razouk, *J. Chem. Soc.*, 1949, S. 36.

transformation a pu être étudiée et les différentes valeurs E déterminées pour l'énergie d'activation de la période d'incubation et de la transformation. Nous constatons une nette différence entre l'aragonite obtenue à partir de Na_2CO_3, dont l'étude a été faite au chapitre précédent, et les autres qui sont, elles, assez voisines.

La loi de transformation isotherme : $1 - u(t) = \exp - Bt^k$ se trouve bien vérifiée, sauf dans le cas de l'aragonite précipitée à partir de Rb_2CO_3 (fig. 11), et les courbes de transformation isotherme construites en fonction de $\log t$ se déduisent bien l'une de l'autre par translation le long de l'axe $\log t$ (fig. 12). Il est intéressant de remarquer qu'à chaque mode de préparation de l'aragonite, on peut faire correspondre une courbe de transformation isotherme qui apparaît comme caractéristique de la transformation de l'aragonite étudiée (fig. 13).

b) La série de précipités obtenus a partir de nitrate de calcium s'est révélée très différente de la précédente :

— avec Na_2CO_3 et K_2CO_3, l'aragonite obtenue ne présente pas de traces de calcite dans les diagrammes de rayons X, mais les raies de ces diagrammes sont très floues ;

— avec $(NH_4)_2CO_3$, on a précipité presque uniquement de la vatérite avec des traces d'aragonite et de calcite ;

— seul $KHCO_3$ a donné un produit absolument comparable à celui de la série précédente, tant au point de vue de l'aspect des cristaux au microscope, qu'au point de vue des diagrammes de rayons X.

Le trait le plus frappant dans les courbes de transformation est l'importance du retrait qui suit la transformation des aragonites obtenues à partir de carbonate de sodium et de carbonate de potassium ([41]). Le frittage intervient même avant le début de la transformation, il interfère avec la période d'incubation et probablement avec le début de la transformation. Cependant la vitesse de ce frittage préliminaire diminue rapidement et nous pensons que nous ne faisons pas une grosse erreur en admettant que la période d'incubation prend fin au moment où l'expansion commence à se manifester. Cette aptitude au frittage se manifeste déjà au cours de la compression des éprouvettes. La poudre, dont l'aspect macroscopique est différent de celui des préparations précédentes sans doute à cause d'un état de surface différent, donne, après compression, des pastilles très compactes, très dures et résistantes. L'expansion correspondant à la transformation est plus faible que dans les cas précédents et il y a toute chance pour que le frittage intervienne au cours même de la transformation. Après frittage, nous avons pu obtenir une surface brillante par polissage sur feutre avec une suspension très diluée d'alumine, mais nous n'avons pas pu avoir de surface polie à

([41]) H. Mondange, *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 1648.

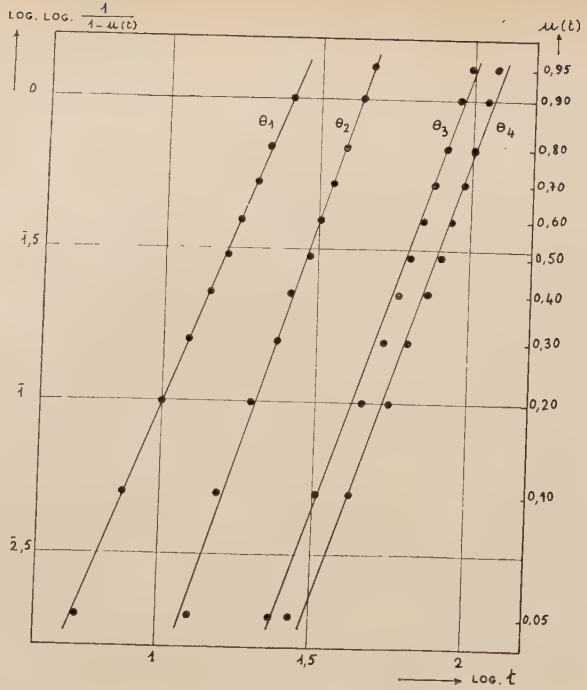


Fig. 11 *a*.

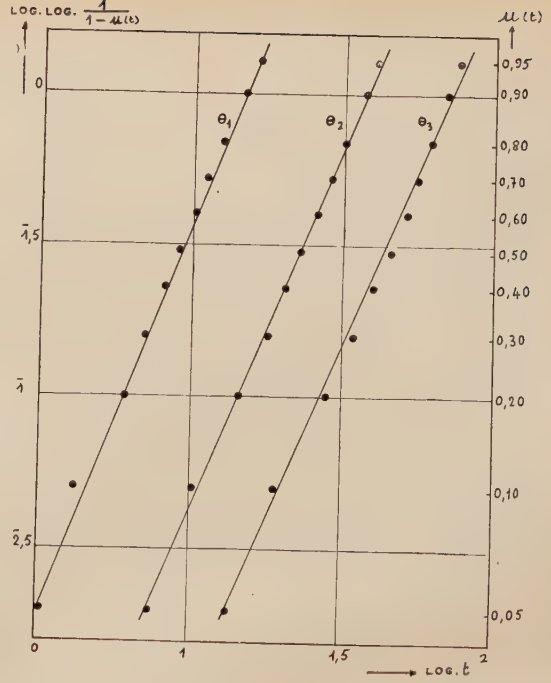


Fig. 11 *b*.

Fig. 11. — Variation de log.log $1/1-u(t)$ en fonction du logarithme du temps exprimé en minutes pour les aragonites précipitées à partir de $CaCl_2$ et :

a) K_2CO_3 : isothermes $\theta_1 = 467°$ C ; $\theta_2 = 461°$ C ; $\theta_3 = 448°$ C ; $\theta_4 = 441°$;

b) $KHCO_3$: isothermes $\theta_1 = 476°$ C ; $\theta_2 = 460°$ C ; $\theta_3 = 452°$ C ;

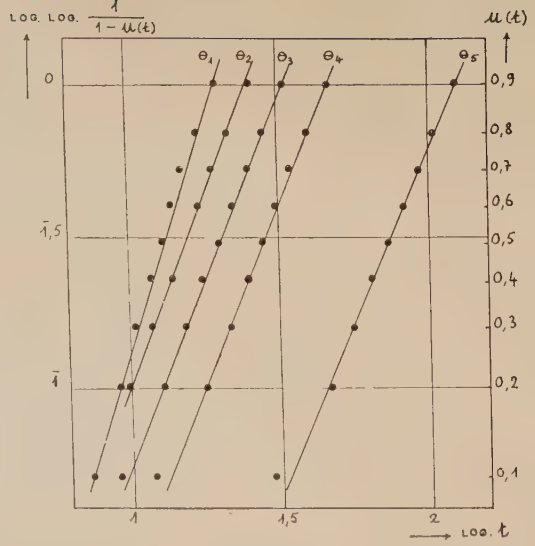


Fig. 11 *c*.

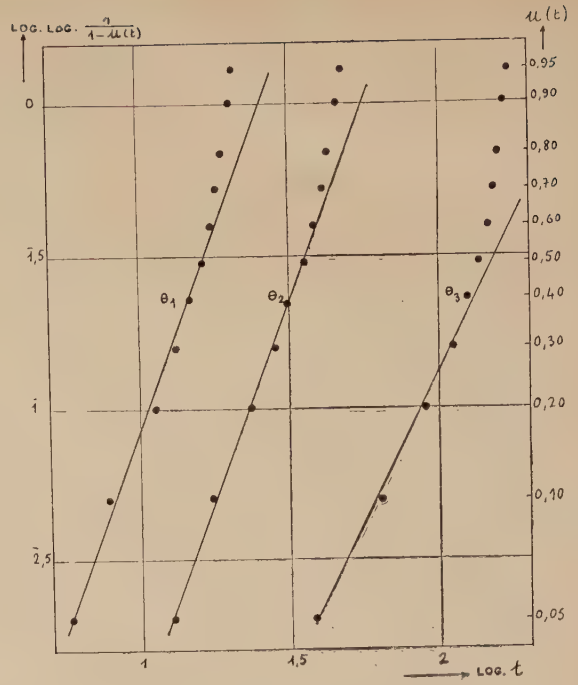


Fig. 11 *d*.

Fig. 11. — Variation de log.log $1/1-u(t)$ en fonction du logarithme du temps exprimé en minutes pour les aragonites précipitées à partir de $CaCl_2$ et :

c) Cs_2CO_3 : isothermes $\theta_1 = 465°$ C ; $\theta_2 = 460°$ C ; $\theta_3 = 456°$ C ; $\theta_4 = 451°$;

d) Rb_2CO_3 : isothermes $\theta_1 = 466°$ C ; $\theta_2 = 460°$ C ; $\theta_3 = 442°$ C.

Fig. 12 *a*.

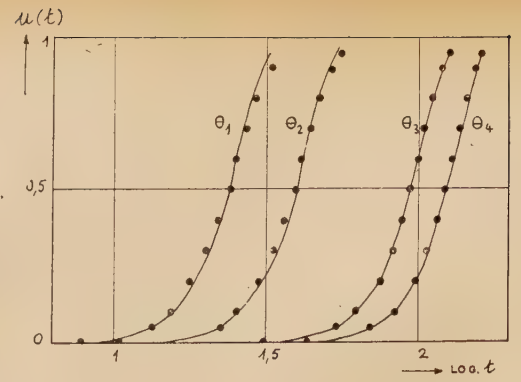


Fig. 12 *c*.

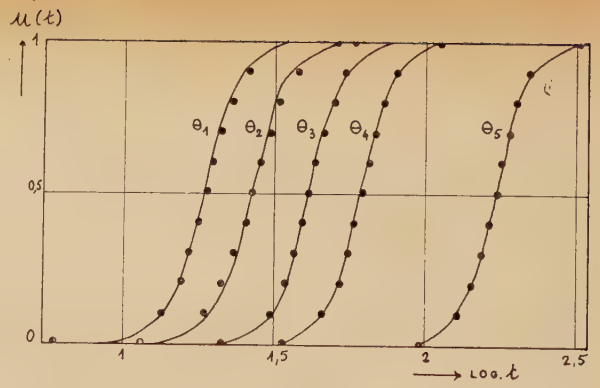


Fig. 12 *b*.

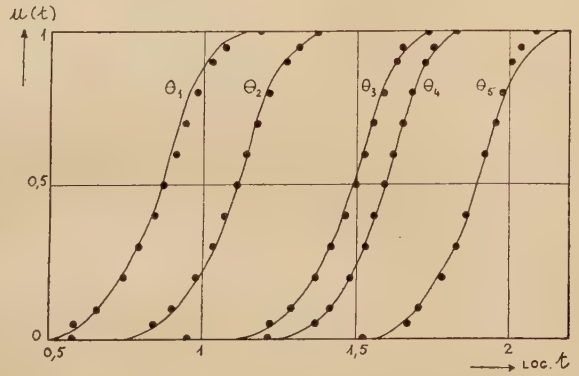


Fig. 12 *d*.

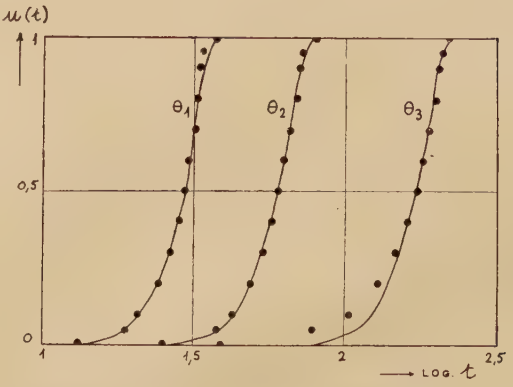


Fig. 12. — Courbes isothermes donnant $u(t)$ en fonction du logarithme du temps exprimé en minutes pour les aragonites précipitées à partir de $CaCl_2$ et :

a) K_2CO_3 : $\theta_1 = 467°$ C ; $\theta_2 = 461°$ C ; $\theta_3 = 448°$ C ; $\theta_4 = 471°$ C. — *b*) $KHCO_3$: $\theta_1 = 483°$ C ; $\theta_2 = 476°$ C ; $\theta_3 = 464°$ C ; $\theta_4 = 460°$ C ; $\theta_5 = 453°$ C. — *c*) Cs_2CO_3 : $\theta_1 = 465°$ C ; $\theta_2 = 460°$ C ; $\theta_3 = 456°$ C ; $\theta_4 = 451°$ C ; $\theta_5 = 440°$ C. — *d*) Rb_2CO_3 : $\theta_1 = 466°$ C ; $\theta_2 = 460°$ C ; $\theta_3 = 442°$ C. Dans chaque cas, la même courbe a été dessinée en décalant un calque parallèlement à l'axe log t.

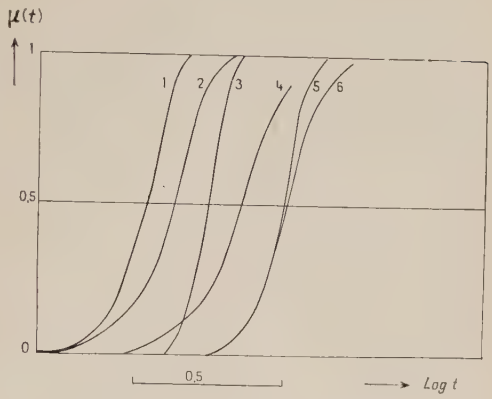


Fig. 13. — Types de courbes de transformation isotherme donnant $u(t)$ en fonction de log t ; chaque courbe correspond à une aragonite précipitée à 100° à partir de solutions normales de :

1) $KHCO_3$ et $CaCl_2$;
2) K_2CO_3 et $CaCl_2$ (aragonite B) ;
3) Na_2CO_3 et $Ca(NO_3)_2$ contenant du magnésium comme impureté ;
4) Na_2CO_3 et (0,99 + 0,01 Ba)Cl_2 ;
5) Na_2CO_3 et $CaCl_2$ (aragonite A) ;
6) CS_2CO_3 et $CaCl_2$.

l'échelle du microscope pour examiner la structure. Ce résultat prouve néanmoins la bonne cohésion des particules de l'éprouvette transformée et frittée ; aucune des préparations précédentes ne nous a permis d'obtenir par polissage une surface brillante des éprouvettes.

TABLEAU V. — *Aragonites de la série* $Ca(NO_3)_2$.

Carbonate alcalin utilisé	Na_2CO_3	K_2CO_3	$KHCO_3$
Dimension moyenne des cristaux en μ.	18	15	10
Δθ en °C	410-455	430-465	440-470
E transformation ± 3 000 cal/mole, $u(t) = 0{,}05$	—	—	83 000
E transformation ± 3 000 cal/mole, $u(t) = 0{,}1$	50 000	75 000	87 000
E transformation ± 3 000 cal/mole, $u(t) = 0{,}2$	50 000	72 000	96 000
E transformation ± 3 000 cal/mole, $u(t) = 0{,}3$	50 000	72 000	93 000
E germination ± 3 000 cal/mole, $u(t) = 0$	93 000	78 000	105 000
E germination ± 3 000 cal/mole, $u(t) = 0{,}1$	82 000	74 000	95 000
E germination ± 3 000 cal/mole, $u(t) = 0{,}2$	78 000	74 000	95 000
E germination ± 3 000 cal/mole, $u(t) = 0{,}5$	73 000	74 000	95 000
E germination ± 3 000 cal/mole, $u(t) = 0{,}8$	73 000	74 000	95 000
E frittage cal/mole.	72 000	95 000	—

Si nous comparons le tableau V établi pour cette série au tableau IV établi pour la série précédente, nous ne constatons pas de grosses différences dans les valeurs des énergies d'activation de l'incubation et de la transformation, mais le domaine de température où nous avons pu étudier la transformation des aragonites précipitées à partir du carbonate de sodium est beaucoup plus élevé dans la série nitrate que dans

la série chlorure. De plus, l'importance du frittage dans la série nitrate a permis de déterminer une énergie d'activation de ce frittage ; nous avons pris comme mesure de la vitesse de frittage, le temps nécessaire pour que le retrait dû au frittage soit égal à l'expansion due à la transformation. En portant le logarithme de ce temps en fonction de 1/T, nous avons obtenu des droites dont la pente a permis de calculer l'énergie d'activation (fig. 14). Cette énergie d'activation de frittage, comme l'énergie d'activation de la transformation, est plus grande quand l'aragonite a été préparée à partir de K_2CO_3 que lorsqu'elle l'a été à partir de Na_2CO_3.

Fig. 14 *a*. Fig. 14 *b*.

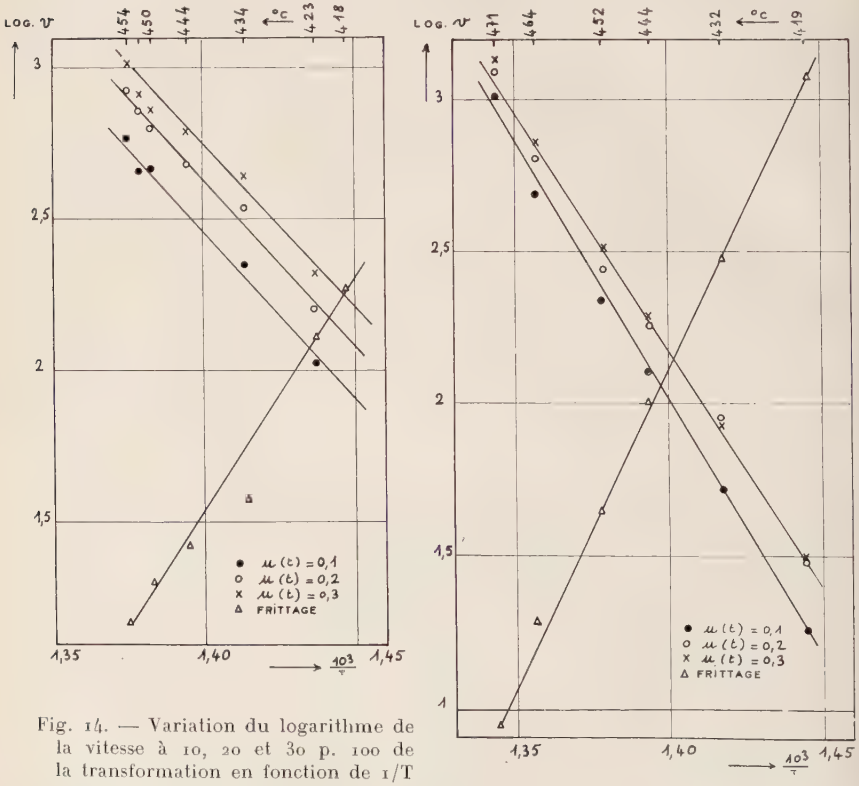


Fig. 14. — Variation du logarithme de la vitesse à 10, 20 et 30 p. 100 de la transformation en fonction de 1/T pour les aragonites précipitées à partir de $Ca(NO_3)_2$ et de :

a) Na_2CO_3 ;

b) K_2CO_3.

Δ indique le log du temps nécessaire pour que le retrait dû au frittage soit égal à l'expansion due à la transformation. La droite correspondante permet de calculer l'énergie d'activation du frittage.

Quant à l'aragonite précipitée à partir de $KHCO_3$, l'analogie avec l'aragonite obtenue dans la série précédente, déjà annoncée par l'aspect des cristaux au microscope et le diagramme de rayons X, se trouve confirmée par l'analyse des courbes dilatométriques. La courbe isotherme type $u(t)$ en fonction de log t se superpose exactement à celle du précipité de la série précédente. Le frittage est du même ordre également.

La similitude totale des précipités obtenus à partir du bicarbonate de potassium d'une part, la différence enregistrée dans les deux séries quand on utilise le carbonate de sodium et le carbonate de potassium d'autre part, nous ont paru anormales. Nous avons alors précipité une aragonite en utilisant un nitrate de calcium pur pour analyse d'une autre provenance et le même carbonate de sodium que précédemment. Le diagramme de rayons X correspondant à l'aragonite ainsi obtenue ne présente plus de raies floues (fig. 15) et la cinétique de la transformation est totalement différente : le domaine de température où la transformation peut être étudiée est compris entre 355° et 404° C, le frittage est très faible (fig. 16). Ces résultats ne pouvaient s'expliquer

Fig. 15 *a*.

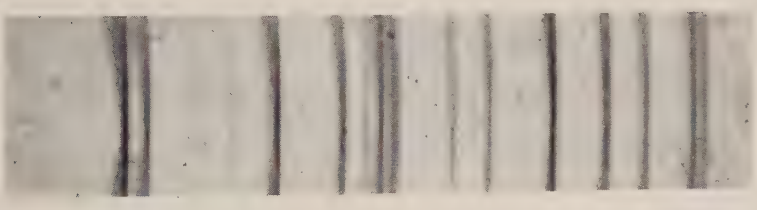


Fig. 15 *b*.

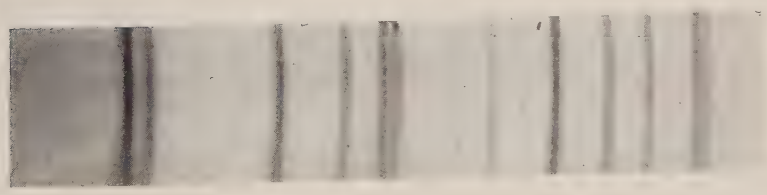


Fig. 15. — Diagrammes Debye-Scherrer obtenus pour les aragonites précipitées à partir de Na_2CO_3 et de $Ca(NO_3)_2$:

a) la solution de nitrate de calcium ne contenait pas de magnésium ;
b) la solution de nitrate de calcium contenait du magnésium.

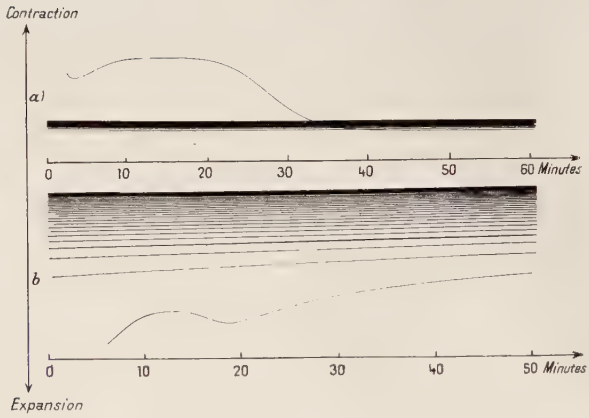


Fig. 16. — Dilatométries isothermes relatives aux aragonites précipitées à partir de Na_2CO_3 et $Ca(NO_3)_2$:
a) la solution de nitrate de calcium ne contient pratiquement pas de magnésium ; isotherme 38o° C ;
b) la solution de nitrate de calcium contient du magnésium comme impureté ; isotherme 445° C.

que par une différence de pureté entre les nitrates de calcium utilisés. L'analyse a montré que le premier nitrate de calcium utilisé contenait une quantité notable de magnésium et que l'aragonite obtenue à partir de ce nitrate et de carbonate de sodium retenait environ 0,3 p. 100 de magnésium. Les deux nitrates de calcium ont été soumis à des examens spectrographiques : tous les deux contiennent des traces de Na, Sr, Fe, mais la teneur en Mg, très faible dans un cas, est de l'ordre de 2 p. 100 dans l'autre. Nous avons vérifié que les aragonites, obtenues à partir de carbonate de sodium et de nitrate de calcium pratiquement pur auquel on ajoute volontairement un peu de nitrate de magnésium, présentent un diagramme de rayons X à raies floues et une transformation en calcite suivie d'un frittage très important.

Nous avons également observé que le magnésium facilement entraîné dans l'aragonite quand on opère en milieu carbonate de sodium ou carbonate de potassium, ne l'est pas quand l'aragonite est précipitée en milieu bicarbonate de potassium dont le *p*H est plus bas. Le comportement des précipités obtenus à partir du nitrate de calcium n'est donc différent de celui des précipités obtenus à partir du chlorure de calcium que parce que les premiers ont entraîné le magnésium présent dans la solution de nitrate.

Cet ensemble d'expériences nous a amené à doser les ions étrangers entraînés au cours de la précipitation : Na^+ a été dosé au pho-

tomètre à flamme, K^+ par activation à la pile, Mg^{2+} par dosage colorimétrique au jaune thiazol ([42]), Cl^- par le louche obtenu avec le nitrate d'argent, NO_3^- par colorimétrie en milieu très sulfurique à l'aide de la diphénylamine sulfonate de sodium ([43]) ([44]). Rappelons que toutes ces aragonites étaient soigneusement lavées ; chaque précipité de 10 g environ était repris et agité dans un grand ballon d'eau distillée, puis lavé abondamment sur Buchner (3 à 4 litres d'eau). Des travaux anciens ([45]) avaient déjà signalé que les sels alcalins servant à la préparation du carbonate de calcium étaient fortement retenus par le précipité malgré des lavages répétés. Pour nous rendre compte de l'efficacité du lavage, une aragonite A n'a pas été lavée à l'eau, mais seulement essorée et arrosée de 100 cm³ d'alcool pour entraîner le reste de la liqueur mère. Le tableau VI montre que la différence entre les deux précipités A, lavé et non lavé, est assez faible. Ces résultats prouvent que l'aragonite précipitée, même bien lavée, entraîne des teneurs notables de Na^+, K^+, Cl^-. Par suite, selon la méthode de préparation utilisée, les aragonites précipitées entraînent des impuretés différentes qui peuvent faciliter ou retarder la transformation en calcite.

Tableau VI

Dosage des ions retenus par les aragonites précipitées.

Aragonites précipitées à partir de :	p. 100 en poids d'ions étrangers	
	Cations	Anions
Na_2CO_3 et $CaCl_2$: aragonite A.	Na^+ 0,08	Cl^- 0,11
Aragonite A non lavée	Na^+ 0,12	Cl^- 0,14
K_2CO_3 et $CaCl_2$	K^+ 0,11	Cl^- 0,05
$KHCO_3$ et $CaCl_2$	K^+ 0,16	—
Na_2CO_3 et $Ca(NO_3)_2$	Na^+ 0,14 et Mg^{2+} 0,3	NO_3^- 0,008

La vitesse de transformation des aragonites naturelles varie aussi selon leur provenance. Nous avons étudié une série de sept échantillons d'aragonite de Téruel (Espagne) ; la plupart des échantillons étaient différemment colorés et présentaient visiblement des accumulations d'impuretés suivant certains plans cristallins. L'étude dilato-

([42]) Cl. Duval, *Traité de Microanalyse minérale*, Paris, 1954, **1**, 314.
([43]) G. Charlot et B. Gauguin, *Dosages colorimétriques*, Paris, 1952.
([44]) Kolthoff et Noponen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1448.
([45]) J. W. Mellor, *A comprehensive treatise on inorganic and theorical chemistry*, éd. 1952, **3**, 818.

métrique a été faite sur des éprouvettes de chaque cristal broyé et comprimé. Selon l'échantillon examiné, la température de début de transformation varie entre 400° et 430° C, et l'énergie d'activation déterminée au début de la transformation varie entre 48 000 et 75 000 cal/mole. Les différences enregistrées dans les transformations ne dépendent peut-être pas uniquement de la présence de telle ou telle impureté. L'état de perfection cristalline des aragonites est sans aucun doute un facteur important, mais on a maintenant de fortes raisons de croire que ces deux facteurs sont étroitement liés.

2. **Influence des impuretés.** — *a*) Impuretés introduites dans la poudre par broyage — Les aragonites utilisées sont précipitées à partir de solutions N de : Na_2CO_3 et $CaCl_2$ (aragonite A) ou K_2CO_3 et $CaCl_2$ (aragonite B). NaCl, KCl et $NaNO_3$ à la teneur de 0,1 p. 100 en poids ont été broyés et mélangés intimement à la poudre avant la compression. Dans tous les cas, la vitesse est nettement accrue. L'influence de $NaNO_3$ est un peu différente en ce sens qu'elle supprime la période d'incubation sauf aux températures où la transformation est suffisamment lente : $NaNO_3$ qui cristallise dans le même système que la calcite exerce probablement une action de germe. Le tableau VII donne les valeurs des énergies d'activation déduites des résultats expérimentaux. L'énergie d'activation de la transformation n'est pas modifiée pratiquement par une addition de sel de sodium à l'aragonite A, mais l'énergie d'activation de la période d'incubation est nettement diminuée.

Tableau VII

Influence du sodium sur les caractéristiques de la transformation.

Aragonite	$\Delta\theta$ en °C	E incubation cal/mole	E transformation cal/mole pour $u(t) = 0{,}05$
A	366-406	92 000	60 000
A(Na)	350-390	73 000	56 000
A + 0,1 p. 100 NaCl . . .	365-396	75 000	58 000
B	441-467	75 000	85 000
B + 0,1 p. 100 NaCl . . .	405-448	65 000	62 000

b) Impuretés introduites dans les solutions servant a la précipitation de l'aragonite. — 1° *Ions alcalins.* — La solution N de chlorure de calcium utilisée contient 20 p. 100 d'un chlorure alcalin (Na, K ou Li). Les aragonites obtenues avec chacune de ces solutions et une solution 2 N de carbonate de sodium, sont appelées respectivement A(Na),

(AK), A(Li). Ces aragonites sont beaucoup moins stables que l'aragonite A obtenue par la méthode classique, comme le montrent les courbes de la figure 17 indiquant les différents domaines de la transformation.

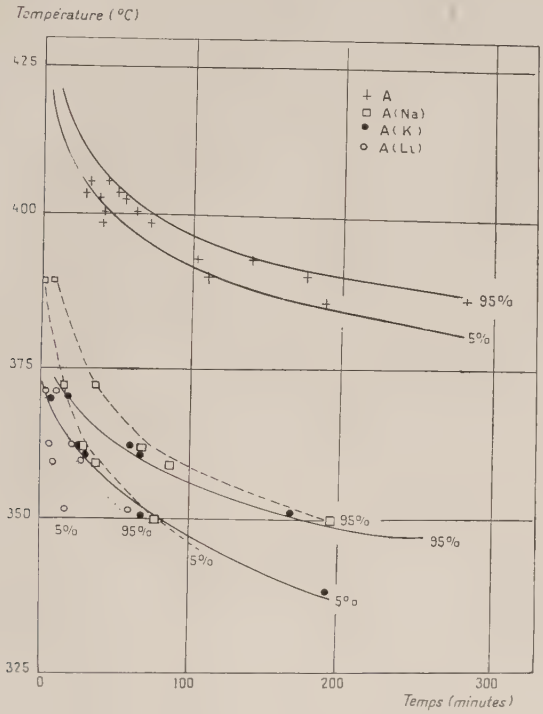


Fig. 17. — Courbes indiquant le temps nécessaire pour obtenir un certain pourcentage de transformation (5 et 95 p. 100) en fonction de la température : le domaine de transformation de l'aragonite A se distingue nettement de ceux de A(K) et A(Na) qui se chevauchent, celui de A (Li) est nettement au-dessous.

Remarquons que l'aragonite A(Li) étudiée a été préparée avec une solution de $CaCl_2$ contenant seulement 2 p. 100 de LiCl, afin de retrouver un domaine de stabilité assez proche de celui de A(Na) et A(K) ; l'aragonite préparée avec la solution de chlorure à 20 p. 100 de LiCl s'est révélée très instable et se transforme très rapidement dès 350° C. Le lithium a une grande influence sur la transformation, car la quantité de lithium retenu est assez faible. En effet le dosage au photomètre à flamme indique pour A Li), obtenue à partir d'une solution de chlorure à 2 atomes Li p. 100 de Ca, une teneur en Li de 0,01 p. 100 et en Na de 0,5 p. 100 ; ces teneurs s'élèvent à

0 03 p. 100 Li et 0,56 p. 100 Na quand on a utilisé une solution de chlorures à 20 atomes de Li p. 100.

Le dosage du sodium indique une teneur en cet élément de 0,60 p. 100 dans l'aragonite A(Na) alors qu'elle est seulement de 0,08 p. 100 dans l'aragonite A. Ces aragonites retiennent aussi du chlore. Pour l'aragonite A, la teneur en chlore est de 0,11 p. 100 en bon accord avec la valeur qu'on pouvait prévoir d'après la teneur en sodium (0,12 p. 100 Cl) ; pour A(Na), la teneur en chlore est seulement de 0,02 p. 100, bien inférieure à la valeur prévue (0,9 p. 100), d'après le pourcentage de sodium. Des ions Cl^- et Na^+ sont certainement adsorbés à la surface des précipités ; les micro-cristaux d'aragonite A présentent une surface d'adsorption beaucoup plus grande que les cristaux d'aragonite A(Na), ce qui peut expliquer la différence des teneurs en chlore. Les résultats obtenus pour le sodium font penser que cet ion n'est pas retenu de la même façon dans les deux cas. Pour l'aragonite A qui retient à peu près autant d'ions Na^+ que d'ions Cl^-, il y aurait surtout adsorption de NaCl à la surface des cristaux. Quant à l'aragonite A(Na) qui retient 45 fois plus d'ions Na^+ que d'ions Cl^-, il est fort possible que le sodium soit surtout présent dans le réseau, ou plus probablement dans les sous-joints de grains, où il introduirait des perturbations. Le phénomène d'incubation se trouverait facilité : l'énergie d'activation de la période d'incubation, qui était de l'ordre de 95 000 pour l'aragonite A passe à 73 000 pour A(Na). Par contre l'énergie d'activation de la transformation n'est pas modifiée : elle est égale à 60 000 cal/mole pour A et 58 000 cal/mole pour A(Na) (tableau VII, page 142).

2° *Ions alcalino-terreux.* — Une étude analogue montre que le magnésium et le strontium ont un effet stabilisateur qui augmente avec leur teneur. Le baryum au contraire facilite la transformation. Ces carbonates mixtes ont été précipités par la méthode indiquée par R. Faivre [46] : une solution bouillante du sel soluble de calcium et du sel alcalino-terreux choisi est versée dans une solution bouillante de carbonate de sodium. Notre étude cinétique a été volontairement limitée aux carbonates mixtes contenant relativement peu de cations étrangers. Nous allons envisager successivement l'action de Mg^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+} sur la stabilité de l'aragonite obtenue.

Magnésium. — Des aragonites ont été précipitées à 100° C à partir de solutions N de carbonate de sodium et d'un mélange de *nitrates* de calcium et de magnésium dans les proportions de 0,25 atome Mg pour 4, 2 ou 1 atome Ca. Les aragonites obtenues retiennent entre 0,2 et 1 p. 100 de magnésium. Dans tous les cas les diagrammes de

[46] R. Faivre, *XI^e Congrès Int. Chimie pure et appliquée*, Londres, 1947.

rayons X sont flous sans traces de calcite. La figure 18 qui groupe 4 dilatométries isothermes à 439° C montre que la vitesse de transformation diminue quand la teneur en magnésium croît. Toutes ces aragonites au magnésium présentent un frittage important. Comme la

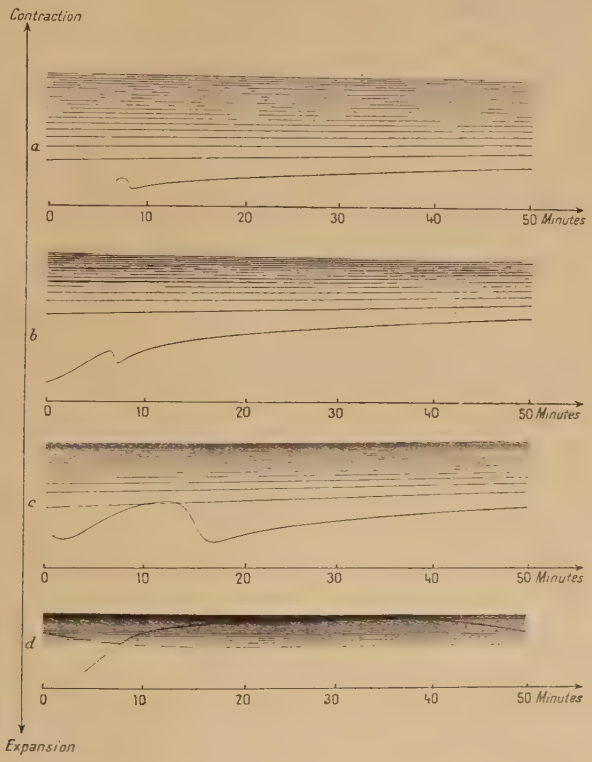


Fig. 18. — Dilatométries isothermes à 439° C relatives aux aragonites préparées à partir d'une solution de nitrate :
a) de calcium pur ;
b) contenant 0,25 atome Mg pour 4 atomes de Ca ;
c) contenant 0,25 atome Mg pour 2 atomes Ca ;
d) contenant 0,25 atome Mg pour 1 atome Ca.
Un tour du cylindre enregistreur = 52 minutes.

vitesse du frittage dépend de la vitesse de la transformation ([47]). la comparaison des vitesses de frittage doit être faite pour une vitesse de transformation donnée. On constate alors que le frittage est très nette-

([47]) M. Pruna, *Thèse Paris*, 1951.

ment accéléré pour de petites additions de magnésium et que cet effet diminue ensuite quand la teneur en magnésium croît.

Une autre série de précipités, obtenus cette fois à partir de solutions de carbonate de sodium et d'un mélange de *chlorures* de calcium et de magnésium contenant des proportions de *Ca* et *Mg* identiques à celles des solutions de nitrates précédentes, permet de retrouver les caractéristiques dues vraisemblablement à la présence de magnésium : augmentation de la stabilité avec les teneurs croissantes de Mg, frittage important pour de faibles teneurs en Mg, puis diminution de ce frittage quand cette teneur augmente ; mais le domaine de température dans lequel nous avons pu étudier la transformation est plus bas dans cette deuxième série. La première série a été précipitée en présence d'ions NO_3^-, la seconde en présence d'ions Cl^- ; mais que ce soit là la seule raison de la différence constatée, rien n'est moins sûr. Chaque solution de chlorure et de nitrate apporte ses impuretés propres qui peuvent intervenir.

L'ensemble de ces expériences montre que la présence d'ions Mg favorise la formation d'aragonite. La stabilité des aragonites se trouve accrue quand la teneur en Mg augmente et cependant le carbonate de magnésium et la dolomie cristallisent dans le système rhomboédrique.

Strontium. — R. Faivre ([46]) a montré que la miscibilité des formes orthorhombiques des carbonates de calcium et de strontium était totale et que jusqu'à 12 atomes Sr p. 100, la transformation de l'aragonite conduisait à une calcite de même composition. Pour avoir une influence nette du strontium nous avons dû introduire des quantités notables de strontium dans l'aragonite. Nous avons préparé une série de précipités à partir de solutions contenant 4, 6 et 12 atomes Sr p. 100. Le strontium a un effet stabilisant certain comme le montrent les dilatométries isothermes à 390° C des figures 19*c*, 19*d* et 19*e* par rapport à l'aragonite étalon A (fig. 19*b*) : la vitesse de transformation diminue quand la teneur en strontium croît.

Baryum. — D'après les travaux de R. Faivre (46), on aboutit, en opérant comme nous l'avons fait pour introduire le magnésium et le strontium dans le précipité, à un mélange d'aragonite pure et de calcite substituée au baryum. Cependant, nous avons tenté une préparation avec une solution de chlorure de calcium à 1 atome Ba p. 100 et nous avons effectivement obtenu une aragonite présentant des traces de calcite dans le diagramme de rayons X. La transformation de cette aragonite est beaucoup plus rapide que celle de l'aragonite A étalon (fig. 19*a*). L'étude cinétique faite entre 370° et 400° C, donne les valeurs de 110 000 cal/mole pour l'énergie d'activation de la période d'incubation et 100 000 cal/mole pour l'énergie d'activation au début

de la transformation ; notons que cette dernière valeur est presque deux fois plus élevée que celle déterminée pour l'aragonite A pourtant plus stable.

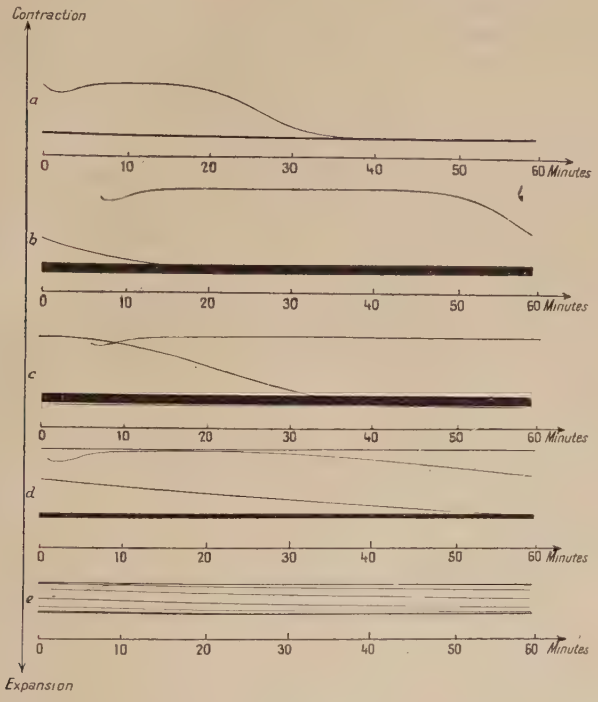


Fig. 19. — Dilatométries isothermes à 395° C relatives aux aragonites :
a) à 1 atome de Ba p. 100 ;
b) A : aragonite étalon préparée avec $CaCl_2$ pur ;
c) à 4 atomes de Sr p. 100 ;
d) à 6 atomes de Sr p. 100 ;
e) à 12 atomes de Sr p. 100.
Un tour du cylindre enregistreur = 1 heure.

En résumé, nous constatons que l'ion Mg^{2+} de rayon ionique inférieur à celui du Ca^{2+} stabilise l'aragonite alors que le gros ion Ba^{2+} agit dans l'autre sens. C'est un résultat contraire à ce qu'on pourrait attendre si on considère seulement les rayons ioniques ; en effet, les carbonates des métaux de rayon ionique inférieur à celui du calcium qui est de 1,06 Å cristallisent dans le système rhomboédrique comme la calcite ; si ce rayon a une valeur supérieure à 1,06 Å, le carbonate correspondant cristallise dans le système orthorhombique comme l'aragonite. Peut-

être faut-il plutôt considérer l'effet perturbateur dû à la présence d'un ion étranger, effet qui doit être d'autant plus grand que cet ion diffère plus du Ca^{2+} tant au point de vue de sa grosseur qu'au point de vue de ses propriétés de polarisation. Remarquons aussi que l'effet produit sur la stabilité de l'aragonite par une impureté donnée est d'autant plus important que cette impureté est présente en plus grande quantité.

3. **Essai d'interprétation des faits expérimentaux précédents.** — Au cours de cette étude, nous avons montré l'existence de différentes énergies d'activation pour la période d'incubation et la vitesse de transformation, nous en avons calculé les valeurs pour la plupart des précipités. Nous avons déjà suggéré ([48]) qu'une énergie d'activation de transformation plus faible pourrait caractériser un réseau plus perturbé car l'apport d'énergie thermique nécessaire serait plus faible. Nous avons trouvé une valeur de l'ordre de 60 000 et 50 000 cal/mole pour les aragonites précipitées en présence d'ions Na^+ et Mg^{2+}, de 80 000 cal/mole pour celles précipitées en présence d'ions K^+ ou Cs^+ : on peut concevoir que les ions Na^+ et Mg^{2+} qui ont un pouvoir polarisant plus élevé que K^+ ou Cs^+ perturbent davantage les forces de liaison dans leur voisinage.

Il faut remarquer que cette valeur de l'énergie d'activation de la transformation n'apparaît pas comme un critère de la stabilité de l'aragonite étudiée : c'est ainsi que les températures de début de transformation pour l'aragonite précipitée en présence de Ba, pour l'aragonite A, et pour l'aragonite précipitée en présence de Mg, sont respectivement de 400°, 410° et 455° C alors que les énergies d'activation de la transformation sont de 100 000, 60 000 et 50 000 cal/mole. Si une transformation en phase homogène ne devient généralement mesurable qu'à une température d'autant plus élevée que son énergie d'activation est plus grande, ce n'est plus vrai dans le cas des solides. Cela tient à ce que les transformations dans l'état solide sont presque toujours précédées par une période d'incubation ; par suite, la température de début de transformation va d'abord dépendre de ce phénomène d'incubation qui, d'après ce que nous avons vu au chapitre précédent, apparaît comme tout à fait différent de la transformation proprement dite.

Nos expériences ne nous permettent pas de préciser la nature de ce phénomène d'incubation, mais les idées modernes sur les défauts des cristaux permettent d'en proposer une interprétation. Comme Tompkins et Young ([49]), on peut penser que le modèle des cristaux réels d'abord décrits par les métallurgistes est aussi valable pour les cristaux ioniques : chaque petit cristal serait traversé par un réseau irrégulier de disloca-

([48]) G. Chaudron, H. Mondange et M. Pruna, *Proc. Int. symposium reactivity of solids*, Gothenburg, 1952, 9.

([49]) F. C. Tompkins et D. A. Young, *Disc. Faraday Soc.*, 1957, n° 23, 203.

tions qui déterminerait des blocs mosaïques et contiendrait des impuretés absorbées au cours de la croissance. Ces idées se trouvent confirmées par les expériences de Mitchell ([50]) et Amelinckx ([51]). Puisque de tels défauts existent dans les cristaux, on conçoit qu'une modification va se produire dans leur répartition au cours du recuit correspondant à la période d'incubation. Il est intéressant de signaler à ce propos l'observation faite par P. Gence ([52]) : celui-ci constate une augmentation du frottement interne avant toute transformation isotherme dans les alliages métalliques ; il attribue cet effet à des distorsions élastiques introduites dans le réseau cristallin par des migrations d'atomes ; peut-être s'agit-il là d'interactions entre défauts. Le phénomène d'incubation pourrait correspondre à un réarrangement des imperfections cristallines : un tel réarrangement serait nécessaire pour que la germination se produise. Ces défauts sont plus ou moins associés aux ions étrangers et leur mobilité dépend de la nature de ces ions. Les impuretés entraînées au cours de la précipitation de l'aragonite varient selon le mode de préparation utilisé ; par suite, elles agissent de façon différente selon leur nature sur le phénomène d'incubation.

4. Conclusion. — Nous avons montré que les ions étrangers entraînés au cours de la précipitation de l'aragonite avaient une grande influence sur la stabilité de celle-ci. Chaque impureté paraît avoir une influence qui lui est propre et qui augmente avec sa teneur : c'est ainsi que le sodium et le lithium facilitent la transformation alors que le magnésium et le strontium la retardent. Nous avons interprété ces résultats par le fait que le phénomène d'incubation serait très sensible à la présence de telle ou telle impureté et serait lié aux défauts introduits dans le cristal par l'existence de ces ions étrangers.

CHAPITRE V

Études sur le vieillissement de différentes aragonites et sur la transformation de mélanges de celles-ci.

Il existe de nombreuses observations relatives à l'effet de l'histoire antérieure du solide avant sa transformation. L. Bonnetain, X. Duval et M. Letort ([53]) signalent que la vitesse de combustion du graphite n'est pas uniquement fonction de la température et de la pression en

([50]) J. W. Mitchell, *Dislocations and Mechanical Properties of crystals*, 1957, 69.
([51]) S. Amelinckx, *Phil. Mag.*, 1956 [8], **1**, 269 et *Acta Metallurgica*, 1958, **6**, 34.
([52]) P. Gence, *Thèse Paris*, 1953.
([53]) L. Bonnetain, X. Duval et M. Letort, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 754 et *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **245**, 1728.

oxygène, mais qu'elle dépend beaucoup des traitements thermiques subis au préalable par le graphite. G. Johansson ([54]) en étudiant la transformation polymorphique du sulfate d'argent remarque que la germination est différente selon le traitement thermique préalable. Le veillissement du sesquioxyde de fer cubique a une influence sur sa stabilité et sur la valeur de l'énergie d'activation de sa transformation en sesquioxyde rhomboédrique ([55]).

Il était intéressant d'étudier le vieillissement des précipités d'aragonite. En effet, si la formation des germes est en relation avec les défauts existant dans le solide, on imagine facilement que tout traitement thermique modifie la répartition de ces défauts et par suite les conditions de germination. Les cristaux préparés brutalement par double décomposition ne sont vraisemblablement pas en équilibre thermodynamique. Le maintien du précipité dans sa liqueur mère à 100° C devrait faciliter l'établissement de cet équilibre. Nous étudierons successivement l'influence sur la transformation de l'aragonite du vieillissement dans la liqueur mère, puis celle du vieillissement des éprouvettes par traitement thermique à basse température.

1. **Vieillissement dans la liqueur-mère.** — Il s'agit d'aragonite précipitée à 100° C par la méthode classique (aragonite A). Après la double décomposition, ces aragonites ont été maintenues à 100° C au contact de la liqueur mère pendant un temps allant de 5 minutes à 2 heures. Le précipité A_0 a été filtré immédiatement ; A_2, A_5, A_{15}, A_{45}, A_{120} ont été filtrés après 2, 5, 15, 45 et 120 minutes de contact avec la liqueur mère. Pour obtenir des résultats rigoureux, il aurait été nécessaire de partir d'un même précipité A_0 dont on aurait laissé vieillir différentes fractions ; pour des raisons pratiques — difficulté de fractionnement du précipité et quantité de poudre nécessaire pour l'étude dilatométrique — chaque aragonite correspond à des préparations différentes.

Au cours de ce vieillissement dans la liqueur mère, il y a formation d'un peu de calcite comme le prouvent les diagrammes de diffraction de rayons X. La quantité formée va en croissant de A_0 à A_{15} ; A_{120} n'a pas plus de calcite que A_{15} apparemment. D'après ce qui a été dit au chapitre premier, cette calcite se forme vraisemblablement par dissolution et recristallisation. On pourrait penser qu'elle va jouer le rôle de germe ([48]). Or, l'étude de la transformation de ces différentes préparations montre que la température de début de transformation (410° C pour A_0) croît d'abord rapidement avec la durée du maintien dans la liqueur mère, passe par un maximum (430° C pour A_{15}) puis diminue ensuite assez lentement (415° C pour A_{120}). La calcite qui se forme

([54]) G. Johansson, *Ark. Kemi*, 1955, **8**, 33.
([55]) De Boer et Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3365.

dans la liqueur-mère ne joue pas le rôle de germe puisque la stabilité de l'aragonite croît avec la quantité de calcite présente dans le précipité jusqu'à A_{15} ; au-delà de 15 minutes de vieillissement, la quantité de calcite ne varie guère et la stabilité de l'aragonite diminue. L'effet de germe de la calcite paraît dépendre de sa provenance. Pruna ([48]) avait observé que la calcite, provenant de la transformation d'une aragonite précipitée de la même façon que notre aragonite A, exerçait un effet beaucoup plus important que la calcite précipitée; par contre, C. Frois ([56]) a remarqué que la transformation de la vatérite n'était pas modifiée par l'addition de calcite provenant d'une transformation de vatérite par traitement thermique. Des aragonites précipitées à 100° en atmosphère d'azote (*) présentent des caractères analogues : celles filtrées au bout d'un quart d'heure de contact avec la liqueur mère sont plus stables que celles filtrées au bout de 5 minutes ou de 3/4 d'heure.

TABLEAU VIII

Énergies d'activation de la transformation et teneur en sodium des aragonites vieillies dans la liqueur mère.

Aragonites	A_0	A_2	A_5	A_{15}	A_{45}	A_{120}
E transformation ± 3 000 cal/mole pour $u(t) = 0{,}05$	64 000	69 000	73 000	72 000	68 000	58 000
p. 100 en poids de Na ± 0,002 p. 100.	0,16	0,14	0,11	0,12	0,14	0,15

L'énergie d'activation de la transformation de ces aragonites vieillies dans la liqueur mère varie comme leur température de début de transformation et passe par une valeur maximum pour A_{15} (tableau VIII). Deux facteurs agissant en sens inverse doivent intervenir au cours de ce vieillissement. On conçoit que l'état de cristallisation du précipité s'améliore rapidement en milieu liquide, ce qui explique l'augmentation rapide de la valeur de l'énergie d'activation jusqu'à l'aragonite A_{15}. D'autre part, au cours de l'ébullition prolongée, les cristaux d'aragonite se trouvent soumis à une agitation incessante et ils peuvent se désagréger plus ou moins ; la microscopie électronique indique en effet un aspect déchiqueté des cristaux très vieillis, ce qui pourrait expliquer la lente diminution de l'énergie d'activation après le maximum observé. Nous avons également dosé le sodium présent dans ces diffé-

([56]) C. FROIS, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1954.

(*) Pour faire ces préparations, nous avons adopté le dispositif utilisé par Fayard ([5]) pour préparer de la vatérite à l'abri de CO_2.

rents précipités. Les résultats sont indiqués dans le tableau VIII, et on observe une concordance entre les variations de l'énergie d'activation et la teneur en sodium.

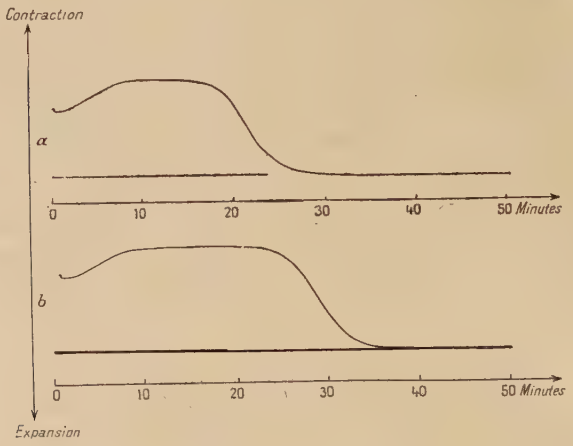


Fig. 20. — Dilatométries isothermes relatives à :
a) l'aragonite A_0 à 413° C ;
b) l'aragonite A_{120} à 416° C.

Nous avons pu calculer l'énergie d'activation de la période d'incubation pour ces différentes aragonites : elle est égale à 92 000 cal-mole pour A_0 et 85 000 cal/mole pour A_{15}, A_{45} et A_{120}. La figure 20 montre que pour des vitesses de transformation comparables, la période d'incubation augmente quand la durée de vieillissement croît. Afin de permettre une comparaison plus exacte, nous avons construit pour chaque échantillon la courbe donnant les valeurs de la période d'incubation en fonction de la vitesse mesurée pour 5 p. 100 de la transformation. Nous obtenons des courbes d'allure hyperbolique qui montrent bien que, dans l'ensemble, la période d'incubation croît de A_0 à A_{120} pour une vitesse de transformation donnée (fig. 21).

2. **Vieillissement des éprouvettes d'aragonite par recuit à température bien inférieure à la température de transformation.** — Pruna ([47]) avait observé qu'après un recuit prolongé à 150° C, les courbes de transformation isotherme des éprouvettes d'aragonite présentaient une forme analogue à celle que nous avons obtenue sur un cristal d'aragonite naturelle (voir fig. 6). Cette forme de courbe, qui se caractérise par un second

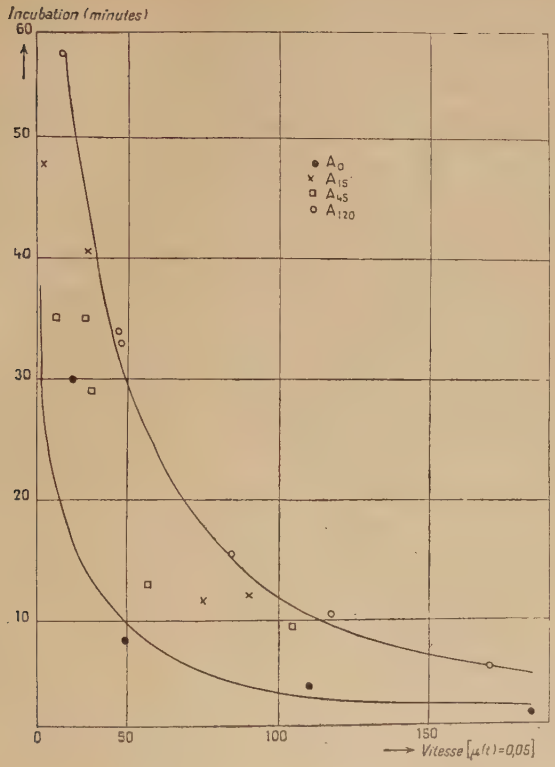


Fig. 21. — Variation de la durée de la période d'incubation en fonction de la vitesse mesurée à 5 p. 100 de la transformation et exprimée en unités arbitraires. Seules les courbes relatives à A_0 et A_{120} ont été tracées.

maximum dans la courbe dérivée de l'isotherme, pourrait correspondre à la transformation de deux phases de stabilité différente.

Nous avons également vieilli des éprouvettes d'aragonite et le même traitement thermique a été fait sur deux aragonites préparées de façon différente et présentant des diagrammes de diffraction de rayons X particulièrement nets et sans trace de calcite. Un recuit de 4 mois à 250° C n'a produit aucun effet sur la transformation ; le recuit a alors été prolongé pendant 3 mois 1/2 à 300° C. Après un tel traitement thermique, on constate une modification dans les courbes dilatométriques de ces éprouvettes vieillies, par rapport à celles des éprouvettes témoins. Pour l'aragonite la plus stable, préparée à partir de $KHCO_3$ (température de début de transformation : 470° C), on observe seulement un

ralentissement de la vitesse de transformation. Pour l'autre aragonite moins stable, préparée à partir de K_2CO_3 dans des conditions telles qu'elle a entraîné 0,5 p. 100 de potassium (température de début de transformation : 430° C), la période d'incubation augmente et la courbe présente une allure discontinue. Cet effet de vieillissement, sans être aussi important que celui observé par Pruna, est cependant net (fig. 22). Les diagrammes de diffraction de rayons X n'indiquent aucune différence entre les préparations vieillies ou non. Le recuit ne s'accompagne donc d'aucune formation de calcite décelable aux rayons X.

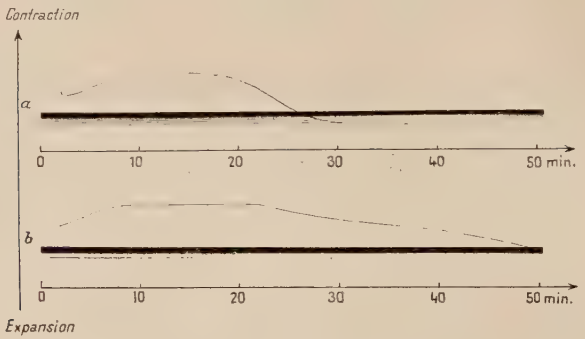


Fig. 22. — Effet d'un traitement thermique à basse température (250° pendant 4 mois, puis 300° C pendant 3,5 mois) sur la cinétique d'une aragonite précipitée à partir de solutions 2N de K_2CO_3 et N de ($CaCl_2$ + 20 p. 100 KCl) :
a) échantillon témoin : isotherme 424° C ;
b) échantillon vieilli : isotherme 424° C.

Pruna avait observé au cours d'essais de thermopesée que les poudres fraîchement précipitées, aragonite et vatérite, présentaient une légère perte de poids vers 300° C et il avait caractérisé une perte d'eau et de gaz carbonique ; par contre, aucune perte de poids n'était observée avant le début de décomposition du carbonate pour les cristaux d'aragonite naturelle et les éprouvettes d'aragonite vieillie. Nous nous sommes demandé si cette perte de poids n'était pas associée au vieillissement. Des thermopesées faites sur plusieurs de nos précipités ont révélé une perte de poids assez faible et variable selon le mode de préparation de l'aragonite. Un traitement thermique sous vide de ces précipités a mis en évidence un dégagement gazeux entre 120° et 250° C. Le commencement de décomposition du carbonate ne devient net que vers 450° C dans le vide utilisé (10^{-4} mm Hg).

Une étude dilatométrique faite sur des éprouvettes d'aragonite A traitées sous vide au-delà du départ gazeux jusqu'à 220° C ne révèle aucune différence avec la transformation des mêmes éprouvettes non

traitées sous vide. Pour les aragonites obtenues avec le nitrate de calcium contenant du magnésium, la perte de poids enregistrée à la thermobalance est beaucoup plus importante ; elle atteint 1,1 p. 100 pour l'aragonite précipitée avec Na_2CO_3 et 2,2 p. 100 pour celle précipitée avec K_2CO_3. Malgré cette perte de poids, les courbes de transformation de ces aragonites traitées sous vide jusqu'à 320° C ne révèlent aucune différence avec celles qui n'ont pas été dégazées. Le frittage important qui suit habituellement la transformation de ces aragonites n'est pas affecté non plus, mais celui qui la précède est pratiquement supprimé.

La conclusion à tirer de ces faits expérimentaux est que, si le vieillissement s'accompagne d'un départ de gaz et de CO_2 en particulier, ce dégagement gazeux ne paraît pas responsable du phénomène de stabilisation observé par Pruna.

3. **Étude de la transformation de mélanges d'aragonites de stabilités très différentes.** — Si cet effet de vieillissement observé sur les éprouvettes recuites à basse température correspond à des différences de stabilité dans les cristaux d'aragonite vieillie, il semble *a priori* que le mélange de deux poudres dont les températures de début de transformation sont très différentes devrait permettre d'enregistrer des courbes analogues à celles des éprouvettes vieillies.

Nous avons choisi l'aragonite A, préparée à partir de carbonate de sodium et de chlorure de calcium, qui se transforme rapidement à 410° C et l'aragonite B, préparée à partir de carbonate de potassium et de chlorure de calcium, qui se transforme rapidement à 470° C. Les deux poudres sont mélangées en les broyant dans un mortier et les éprouvettes faites avec ce mélange sont séchées à l'étuve à 110° C pendant 3 jours. L'étude dilatométrique indique que les isothermes ont une allure parfaitement continue et que la température de début de transformation du mélange est intermédiaire entre celles de l'aragonite A et de l'aragonite B. Tout se passe comme si la transformation de l'aragonite A était retardée par la présence de l'aragonite B, et la transformation de B accélérée par le voisinage de A. Nous avons étudié systématiquement les mélanges : 20 p. 100 A + 80 p. 100 B et 50 p. 100 A + 50 p. 100 B. Des diagrammes de diffraction de rayonsX et des spectres I.-R. faits après des durées de traitement isotherme inférieures à la période d'incubation n'ont pas révélé la formation de calcite sauf vers la fin de cette période où la calcite devient juste perceptible. Nous avons également vérifié par rayons X qu'il n'était pas possible de déceler l'aragonite après la fin de l'expansion.

Le domaine de température où la transformation du mélange à 50 p. 100 de A et de B a été étudiée est indiqué par les courbes de la figure 23. A titre d'exemple, voici une série de températures pour lesquelles nous enregistrons des vitesses de transformation comparables :

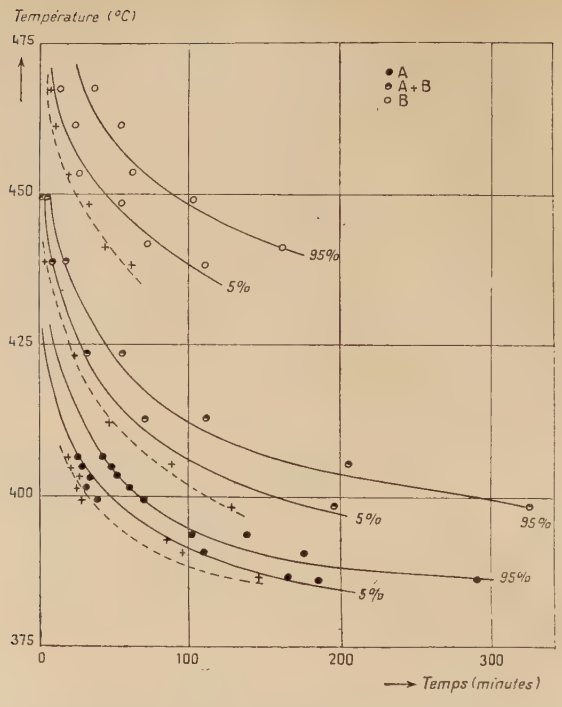


Fig. 23. — Courbes donnant le temps nécessaire pour obtenir un certain degré d'avancement de la transformation (5 et 95 p. 100) en fonction de la température pour les aragonites A, B et leur mélange à 50 p. 100.
Les courbes en traits discontinus sont relatives aux périodes d'incubation : + indique les points correspondants.

406° C pour l'aragonite A,
423° C pour le mélange 50 p. 100 A + 50 p. 100 B,
439° C pour le mélange 20 p. 100 A + 80 p. 100 B,
(436° C pour l'aragonite B + 0,1 p. 100 NaCl),
467° C pour l'aragonite B.

Remarquons que l'addition de 20 p. 100 d'aragonite A à l'aragonite B produit le même effet accélérateur sur la vitesse de transformation que l'addition de 0,1 p. 100 de NaCl : cette influence de l'aragonite A pourrait être due au fait qu'elle contient un peu de sodium.

Les énergies d'activation relatives à l'incubation et à la transformation ont été déterminées à partir des courbes de la figure 24. Le tableau IX montre que l'énergie d'activation de la transformation des mélanges est un peu plus élevée que celle de l'aragonite A, mais elle est nettement plus voisine de celle de A que de celle de B. La cinétique de

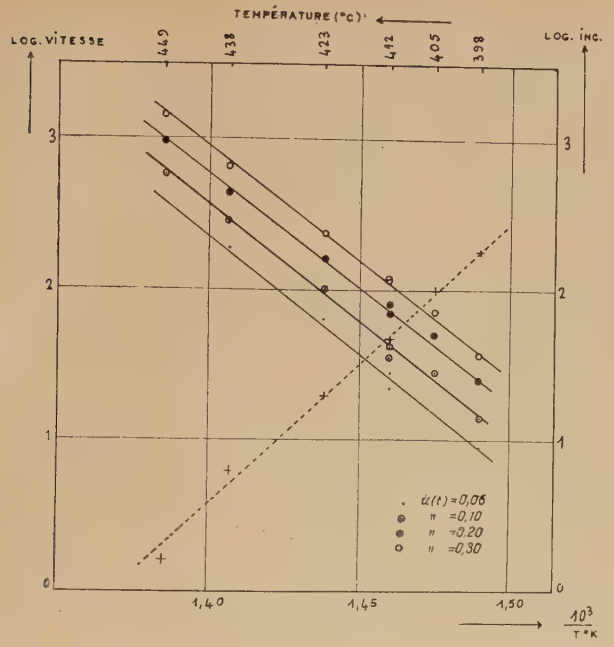


Fig. 24. — Variation du log de la vitesse pour $u(t)$ donné en fonction de 1/T pour le mélange à 50 p. 100 de A et de B. + indique le log de la durée de la période d'incubation mesurée à T °K.

Tableau IX

Caractéristiques de la transformation des aragonites A et B et de leurs mélanges.

Aragonite	Δθ en °C	E incubation ± 3 000 cal/mole	E transformation ± 3 000 cal/mole pour $u(t) = 0{,}05$
A	366-406	92 000	60 000
50 p. 100 A + 50 p. 100 B .	398-440	78 000	68 000
20 p. 100 A + 80 p. 100 B .	399-435	93 000	65 000
B	441-467	75 000	85 000

la transformation du mélange paraît surtout dépendre de l'aragonite A. En effet, la figure 25, qui représente la variation de la fraction transformée $u(t)$ en fonction de log t pour les deux mélanges, indique que

la courbe caractéristique de chacun de ces mélanges est identique à celle de l'aragonite A ; seule l'isotherme correspondant à la température la plus élevée pour chaque mélange s'éloigne de la courbe caractéristique de l'aragonite A pour se rapprocher beaucoup de celle de l'aragonite B.

Fig. 25 *a*.

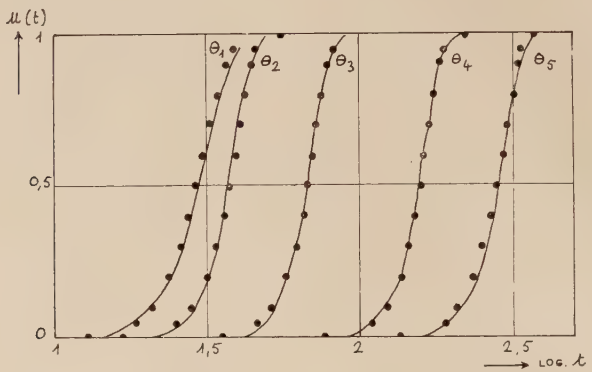


Fig. 25 *b*.

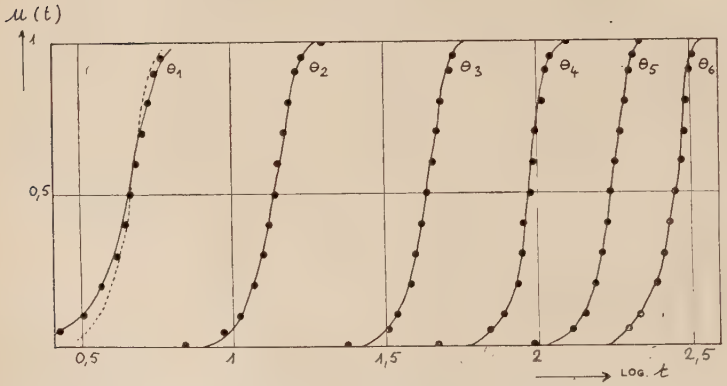


Fig. 25. — Courbes isothermes donnant $u(t)$ en fonction de log t :
a) mélange 20 p. 100 A + 80 p. 100 B. Courbe type de l'aragonite B pour $\theta_1 = 439°$ C ; courbe type de l'aragonite A pour $\theta_2 = 435°$ C ; $\theta_3 = 430°$ C ; $\theta_4 = 420°$ C ; $\theta_5 = 414°$ C ;
b) mélange à 50 p. 100 de A et de B. A $\theta_1 = 449°$ C courbe type de l'aragonite B en trait plein ; courbe type de l'aragonite A en pointillé. Pour toutes les autres températures, on a pu tracer la courbe type de l'aragonite A : $\theta_2 = 438°$ C ; $\theta_3 = 423°$ C ; $\theta_4 = 412°$ C ; $\theta_5 = 405°$ C ; $\theta_6 = 398°$ C.

Si on représente les variations de log t en fonction de 1/T pour $u(t)$ donné, on constate que la pente des droites obtenues reste constante ; ce qui prouve, selon Avrami, que la probabilité de la germination reste constante au cours de la transformation.

Examinons maintenant la figure 26 qui groupe 4 dilatométries isothermes à 420° C.

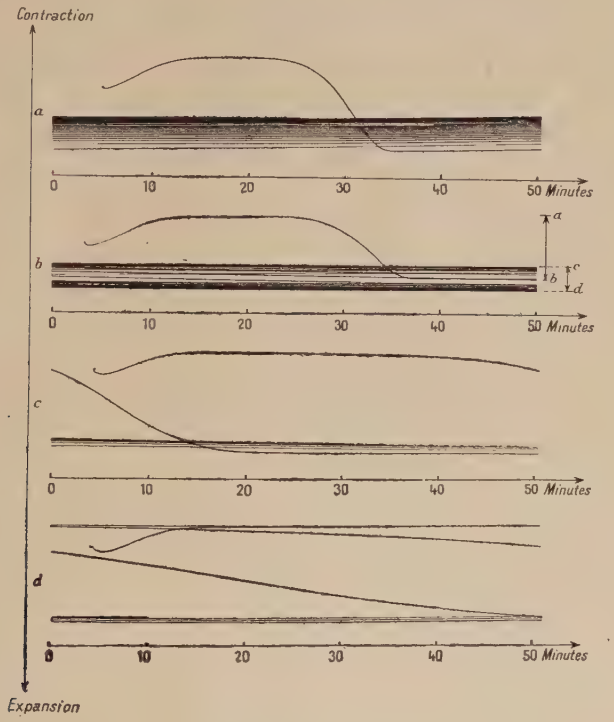


Fig. 26. — Dilatométries isothermes à 420° C.
a) éprouvette d'aragonite A (θ = 422° C) ;
b) demi-éprouvette d'aragonite A + demi-éprouvette d'aragonite B ;
c) éprouvette du mélange à 50 p. 100 d'aragonite A et 50 p. 100 d'aragonite B ;
d) éprouvette du mélange à 20 p. 100 d'aragonite A et 80 p. 100 d'aragonite B.

La figure *b* correspond à une expérience complémentaire réalisée en mettant bout à bout deux demi-éprouvettes de A et B et la dilatométrie a été faite à une température où A se transforme rapidement. On enregistre d'abord l'expansion *ab* correspondant à la transformation de A suivie du frittage *bc* de la calcite formée ; ensuite, au bout de plusieurs heures on observe une nouvelle expansion *cd* très lente correspondant à la transformation de B, puis le retrait dû au frittage de B. Les deux transformations sont nettement séparées. Si on excepte le frittage *bc*, cette courbe ressemble beaucoup aux courbes relatives à un fragment de cristal d'aragonite naturelle (fig. 6) et peut être rapprochée des courbes obtenues par Pruna [47].

Le comportement des mélanges d'aragonite étudiés n'est pas un fait exceptionnel ; nous l'avons observé sur d'autres mélanges faits à partir d'aragonites préparées de façon différente. Nous donnerons encore l'exemple d'un mélange fait à l'aide d'une aragonite précipitée à partir de $KHCO_3$ et $CaCl_2$ (aragonite C qui se transforme rapidement à 48° C) et d'aragonite A. Cet exemple est illustré par la figure 27 qui groupe quatre dilatométries isothermes à 45°.

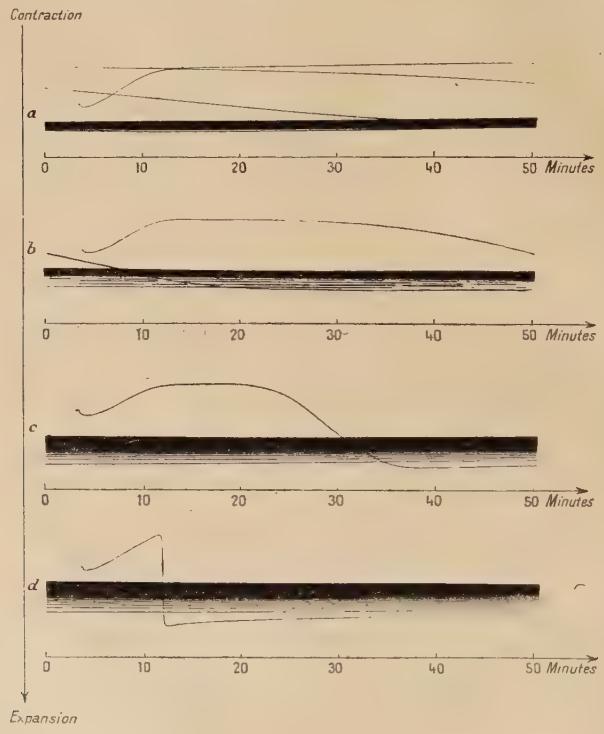


Fig. 27. — Dilatométries à 45° C.
a) éprouvette d'aragonite C précipitée à partir de $KHCO_3$ et $CaCl_2$;
b) éprouvette du mélange 90 p. 100 d'aragonite C + 10 p. 100 de calcite provenant de la transformation d'aragonite A ;
c) éprouvette du mélange à 90 p. 100 d'aragonite C et 10 p. 100 d'aragonite A ;
d) éprouvette du mélange à 50 p. 100 d'aragonite C et 50 p. 100 d'aragonite A.

Si nous considérons les courbes *b* et *c* nous constatons que l'addition de 10 p. 100 d'aragonite A à l'aragonite C accélère plus la transformation et diminue plus la période d'incubation que l'addition de 10 p. 100 de calcite provenant de la transformation de A. Si la calcite par son état

très divisé exerce un effet de germe, cet effet est moins important sur la transformation que la présence d'une aragonite beaucoup moins stable. D'autre part, si le comportement du mélange est le résultat d'une diffusion des impuretés (K et Na, ou autres impuretés non repérées) d'un cristal à l'autre, ces impuretés sont les mêmes dans les 10 p. 100 d'aragonite ou dans les 10 p. 100 de calcite provenant de sa transformation ; en admettant que la diffusion se fasse de la même façon, le résultat devrait être le même, ce qui n'est pas tout à fait le cas. La diffusion des impuretés peut être facilitée par le broyage ou elle peut avoir lieu au cours du séchage des éprouvettes à 110° C pendant 3 jours. Pour éviter le broyage le mélange a été fait en agitant les deux poudres dans un flacon et les éprouvettes comprimées ont été séchées à l'étuve ; d'autres éprouvettes, provenant du mélange des poudres par broyage, ont été séchées dans un dessiccateur en présence de P_2O_5 : dans les deux cas, la température de début de transformation du mélange reste intermédiaire entre celles des deux aragonites utilisées.

Faut-il en conclure que la diffusion des impuretés, d'un cristal à l'autre est si rapide que la compression et la mise en température au début de la dilatométrie suffisent pour réaliser une homogénéisation du mélange, ou y a-t-il entraînement de la transformation d'une aragonite par l'autre ? Dans ce dernier cas on ne comprendrait pas bien pourquoi la transformation de l'aragonite la moins stable se trouve retardée. La première hypothèse est plus vraisemblable et le comportement de ces mélanges peut être rapproché d'autres observations. Welch ([57]) fait remarquer qu'une sorte d'interaction se produit à l'interface entre deux poudres dès qu'elles sont mélangées et dès la température ambiante ; il cite le travail de Starke ([58]) qui a étudié le mélange des poudres de sesquioxyde de fer et d'oxyde de zinc : ce mélange adsorbe quatre fois plus de nitrate de plomb, à partir d'une solution dans le méthanol, que les deux oxydes ne le feraient ensemble s'ils n'étaient pas mélangés. Ces différentes observations seraient en faveur de l'hypothèse d'une diffusion des impuretés.

4. **Conclusion.** — Le vieillissement des aragonites, soit par maintien prolongé du précipité dans la liqueur mère, soit par traitement thermique à basse température, produit une augmentation de la période d'incubation. Dans le cas du vieillissement par traitement thermique à basse température, la courbe de transformation isotherme présente deux allures différentes comme s'il existait des différences de stabilité parmi les cristaux d'aragonite vieillie. Cette observation nous a amené à étu-

([57]) A. J. E. Welch, *in* W. C. Garner, *Chemistry of the solid state*, London, 1955, 305.

([58]) K. Starke, *Z. phys. Chem.*, 1937, **37 B**, 81.

dier des mélanges d'aragonites de stabilités très différentes ; mais nous avons obtenu des courbes continues et la température de début de transformation du mélange est intermédiaire entre celles de ses deux constituants. Ce fait ne peut guère s'expliquer que par une diffusion superficielle très rapide des impuretés d'un cristal à l'autre, et cela à une température telle que la diffusion en volume doit être considérée comme négligeable.

CONCLUSIONS

A. — La transformation aragonite-calcite se caractérise :

1° *Par un mécanisme de germination et croissance*, comme dans le cas de la recristallisation d'un métal, ainsi que le prouvent les faits suivants :

a) l'examen de la transformation d'un monocristal sur la platine chauffante d'un microscope montre que cette transformation se fait à partir de germes qui croissent très rapidement et la vitesse de transformation dépend surtout de la vitesse de germination ;

b) les courbes de transformation isothermes, obtenues par dilatométrie, présentent une forme en S caractéristique des transformations par germination et croissance ;

c) l'équation établie par Avrami pour décrire les transformations isothermes par germination et croissance, se trouve vérifiée par presque toutes les aragonites étudiées.

2° *Par l'existence d'une période d'incubation.* — La durée de cette période est indépendante de la longueur de l'éprouvette utilisée pour la dilatométrie et elle varie avec la température selon une loi analogue à la loi d'Arrhénius. La valeur de l'énergie d'activation correspondante est toujours différente de celle déterminée au début de la transformation. Le phénomène d'incubation apparaît ainsi comme un processus thermiquement activé dont le mécanisme doit être différent de celui de la transformation proprement dite.

B. — Les impuretés ont une grande influence sur la stabilité de l'aragonite ainsi que le prouvent les résultats suivants :

1° Les aragonites étudiées bien que préparées avec soin entraînent toujours des ions étrangers ; ces ions pourraient être le facteur qui oriente la cristallisation du carbonate de calcium vers l'une des trois variétés polymorphiques.

2° L'influence de la nature des ions étrangers explique les différences observées dans la vitesse de transformation selon la provenance des aragonites naturelles ou la méthode utilisée pour la précipitation des

aragonites. Ces impuretés font varier la température de début de transformation dans un large domaine : entre 350° C pour l'aragonite précipitée en présence de lithium et 470° C pour celle précipitée à partir de bicarbonate de potassium. Si les ions Na^+ ou Li^+ sont présents, la stabilité de l'aragonite, que nous caractérisons par sa température de début de transformation, diminue ; au contraire, les ions Mg^{2+} ou Sr^{2+} augmentent cette stabilité. Pour une impureté donnée, cet effet sur la stabilisation est plus important quand la teneur en impuretés est plus grande. Ces impuretés sont certainement associées à des défauts du cristal ; elles auraient une grande influence sur la vitesse de germination puisque celle-ci est le facteur déterminant de la vitesse de transformation.

3° L'étude des aragonites vieillies met en évidence l'augmentation de la période d'incubation avec la durée du vieillissement ; si on admet que le phénomène d'incubation est lié aux défauts du réseau, on comprend que le traitement de vieillissement puisse modifier la répartition des imperfections et avoir une influence sur le phénomène d'incubation.

4° Les courbes de transformation des aragonites vieillies par traitement thermique à basse température, présentent de plus une discontinuité que nous avons interprétée par des différences de stabilité dans les cristaux vieillis. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié des mélanges d'aragonites de stabilité très différente ; nous n'avons pas observé de discontinuité, mais la température de début de transformation du mélange est intermédiaire entre celle des deux constituants. Ce fait ne peut s'expliquer que par une diffusion superficielle très rapide des impuretés d'un cristal à l'autre et cela à une température relativement basse. Les aragonites vieillies et les mélanges d'aragonites se comportent de façon différente et on peut penser que la mobilité des impuretés est différente dans les deux cas.

5° Enfin, nous avons montré que le frittage qui suit la transformation de l'aragonite en calcite est tout aussi sensible que la transformation elle-même à l'action des impuretés.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant* : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3379, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4025. — 1-1960.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES SÉLÉNITO-URANATES (*)

Par Renée CLAUDE

INTRODUCTION

Différentes combinaisons de l'anhydride sélénieux avec l'oxyde uranique et leurs dérivés ont été signalés dans la littérature. Boutzouréano (1) et Nilson (2) ont obtenu à partir de sulfate d'uranyle : un sélénite neutre UO_3, SeO_2, $2H_2O$ en ajoutant du sélénite de sodium, un sélénite acide $2UO_3$, $3SeO_2$, $7H_2O$ par addition d'acide sélénieux. Sendtner (3) prépare le produit UO_3, $3SeO_2$ à partir de la dissolution de SeO_3UO_2 dans un excès d'acide sélénieux et $UO_2(HSeO_3)_2$ par action de SeO_2 sur de l'oxyde uranique hydraté. Il prépare aussi quelques composés qu'il note en sels doubles tels que $SeO_3(NH_4)_2$, SeO_3UO_2 et le sel de potassium correspondant, mais aucun auteur ne signale le sel de sodium ni les sels d'autres métaux.

Les modes de préparation des composés connus seront rappelés dans les chapitres où ces composés ou des composés similaires ont été étudiés.

Ces données relatives à des travaux assez anciens apportent peu de précisions sur la préparation, la nature et les propriétés des sélénites d'uranyle et de leurs dérivés.

Des essais d'électrophorèse nous ayant montré qu'en présence de sélénite de sodium, le groupement uranyle UO_2^{++} était attiré vers l'anode et ainsi était associé aux anions sélénieux pour donner un anion complexe sélénito-uranique, nous avons été amenée à imaginer un programme de préparations et d'études de ces composés.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Caen pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 1960 devant la Commission d'examen.

(1) Boutzouréano, *Ann. Chim. Phys.*, 1889, **6**, n° 18, 341.

(2) Nilson, *Bull. Soc. Chim.*, 1875, **1**, 497.

(3) Sendtner, *Liebigs Ann. der Chem.*, 1879, **195**, 325.

1) Leur préparation pouvant être effectuée à partir de sélénite neutre et de sélénite acide d'uranyle, nous avons examiné les modes de formation par voie humide et par voie sèche ainsi que les propriétés de ces derniers composés qui n'étaient pas encore bien connues, notamment la décomposition thermique et l'hydrolyse.

2) Nous avons étudié l'action du sélénite de sodium sur les sélénites neutres et acides d'uranyle et suivi par des mesures de conductivité et de *p*H la réaction de SeO_3Na_2 et de SeO_3NaH sur du nitrate d'uranyle en solution.

Nous avons été amenée à étudier aussi par spectrophotométrie les solutions jaunes où le disélénito-mono-uranate disodique est dissous dans du sélénite de sodium.

3) Les préparations par voie sèche nous ayant donné de bons résultats nous avons appliqué cette méthode aux sélénito-uranates de sodium en prenant comme matière première SeO_2, dont l'excès est éliminé par sublimation, et $UO_3 + SeO_3Na_2$ dans la proportion stœchiométrique. Nous avons aussi remplacé ce mélange où $Na/U = 2$ par du mono-uranate UO_4Na_2 dont la proportion Na/U est aussi égale à 2. Les résultats satisfaisants obtenus avec UO_4Na_2 nous ont conduite à faire réagir $U_2O_7Na_2$ sur SeO_2 en excès.

4) Nous avons étudié les propriétés des sélénito-uranates ainsi préparés, notamment la décomposition thermique.

5) Nous avons voulu préparer quelques sélénito-uranates en suivant les méthodes qui avaient permis d'obtenir les sélénito-uranates de sodium. Nous avons expérimenté les méthodes par voie humide pour l'ammonium, le potassium, le lithium dont les sélénites neutres sont solubles et pour le magnésium dont seul le sélénite acide est soluble ainsi que les préparations par voie sèche.

Les spectres de diffraction des rayons X nous ont permis de caractériser la formation de composés connus ou nouveaux dans les réactions que nous avons étudiées.

Ces composés ont été analysés selon les méthodes usuelles.

CHAPITRE PREMIER

Sélénites d'uranyle.

Boutzouréano [1] et Nilson [2] ont obtenu un sélénite neutre UO_3, SeO_2, $2H_2O$ à partir de sulfate d'uranyle et de sélénite de sodium. Il perd son eau de cristallisation à 100°. Muspratt [4] représente par la formule UO_3, $3SeO_2$ le sel obtenu en dissolvant le sélénite normal dans

[4] Muspratt, *Journ. Chem. Soc.*, 1850, **2**, 52.

l'acide sélénieux. Boutzouréano obtient $2UO_3$, $3SeO_2$, $7H_2O$, qui perd son eau à 100°, en ajoutant l'acide sélénieux concentré à une solution de sulfate d'uranyle et en ajoutant par petites portions une solution de carbonate de sodium. Nilson a trouvé $3UO_3$, $5SeO_2$, $7H_2O$ ou $3(UO_2)SeO_3$, $2H_2SeO_3$, $5H_2O$ quand du sélénite est traité à 60° par 25,66 p. 100 de SeO_2 et d'eau. Si le sélénite d'uranyle est traité par 32 p. 100 de SeO_2, l'hepta-hydrate se forme au lieu du pentahydrate, il en est de même quand il est traité par 77 p. 100 de SeO_2. Selon Nilson ce produit paraît être le plus acide.

Sendtner [3] prépare un sélénite acide $UO_2(SeO_3H)_2$ soit par action de SeO_2 sur l'oxyde uranique hydraté, soit par dissolution de SeO_3UO_2 dans un excès d'acide sélénieux, soit par ébullition d'une solution concentrée de Cl_2UO_2 et d'acide sélénieux.

Toutes ces préparations peuvent se répartir selon deux méthodes générales :

1) Synthèses à partir de $SeO_2 + UO_3$ ou $SeO_3UO_2 + SeO_2$, ces préparations n'avaient été effectuées que par voie humide.

2) Réactions de double décomposition entre un sel d'uranyle tels que les sulfates, chlorures et un composé sélénié (SeO_3Na_2 ou SeO_2). Nous avons repris les réactions de synthèse par voie humide et, de plus, nous avons étudié la synthèse par voie sèche. Nous avons étudié de façon systématique par des mesures de *p*H et de conductivité les réactions entre les sels d'uranyle (nitrates et acétates) et l'acide sélénieux.

I. **Préparations des sélénites d'uranyle.** — Nous avons obtenu un sélénite d'uranyle SeO_3UO_2 par action directe de l'oxyde uranique UO_3 sur l'anhydride sélénieux pris à l'état sec [5]. La réaction de formation est la suivante :

$$SeO_2 + UO_3 \rightarrow SeO_3UO_2.$$

Un mélange pulvérisé dans la proportion d'une molécule d'oxyde uranique pour 3 molécules d'anhydride sélénieux est chauffé à 350° pendant 6 heures en tube scellé et ensuite à 450° à l'air libre afin d'éliminer l'excès d'anhydride sélénieux par sublimation.

Des analyses de ce produit ont donné :

	SeO_2 (p. 100)	UO_3 (p. 100)	Rapport moléculaire SeO_2/UO_3
Préparation 1 . . .	27,6	69,2	1,03
Préparation 2 . . .	27,6	72,9	1
Théorie. . . .	27,95	72,0	1

[5] R. Claude, *C. R.*, 1956, **242**, 643.

La composition de ce produit donne SeO_2/UO_3 très voisin de 1, ce qui correspond à la formule SeO_3UO_2.

En suivant par des mesures de pH (fig. 1) l'action de l'acétate d'uranyle sur une solution d'acide sélénieux, nous observons un point d'inflexion pour une proportion équimoléculaire des deux réactifs, ce qui correspond à la réaction :

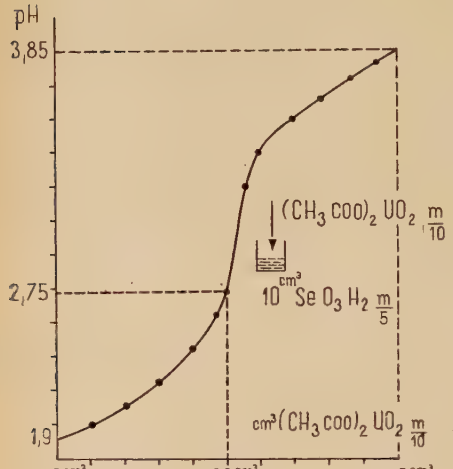


Fig. 1.

$$(CH_3COO)_2UO_2 + SeO_3H_2 \rightarrow SeO_3UO_2 + 2CH_3COOH.$$

L'acide acétique (pK=4,2) est déplacé de son sel par l'acide sélénieux dont la première fonction acide est plus forte ($pK_1 = 2,6$). La seconde acidité ($pK_2 = 8,3$) est faible, cependant la réaction totale est favorisée par la précipitation du sélénite d'uranyle.

D'autre part, la quantité d'acide acétique libérée dans la réaction donne théoriquement à la solution un pH qui, calculé, correspond au pH mesuré au point d'inflexion.

Le précipité obtenu est colloïdal et très difficile à séparer de son eau d'imprégnation, c'est pourquoi la préparation par voie sèche est préférable. Les deux préparations de SeO_3UO_2, par voie sèche et par voie humide donnent le même spectre de rayons X.

Dans la préparation de Boutzouréano par action de sulfate d'uranyle sur du sélénite de sodium que nous avons refaite, le produit précipité retient toujours une certaine partie de sodium variable suivant la proportion des réactifs.

Nous avons étudié d'une façon semblable l'action du nitrate d'uranyle sur une solution d'acide sélénieux. L'acide nitrique étant un acide plus fort que l'acide sélénieux ne devrait pas être déplacé de son sel, cependant il y a précipitation du sélénite acide d'uranyle suivant la réaction :

$$(NO_3)_2UO_2 + 2SeO_3H_2 + H_2O \rightarrow 2SeO_2, UO_3, 2H_2O + 2NO_3H.$$

Nous avons pu obtenir plus facilement $2SeO_2, UO_3, 2H_2O$ par action de l'oxyde UO_3 sur l'anhydride sélénieux en solution assez concentrée

mais le phénomène est assez complexe. En effet, alors que les sels d'uranyle sont généralement obtenus par dissolution de l'oxyde UO_3 dans l'acide correspondant, la solubilité de cet oxyde dans une solution de SeO_2 est limitée. Une faible proportion de UO_3 se dissout en donnant une solution instable qui précipite après un temps variable suivant la quantité d'oxyde UO_3 ajoutée et la concentration de la solution d'anhydride sélénieux. Le dépôt formé a été analysé et correspond à un composé bien défini entre l'anhydride sélénieux et l'oxyde uranique : $2SeO_2$, UO_3, $2H_2O$ que nous appellerons sélénite acide d'uranyle (diagramme 2).

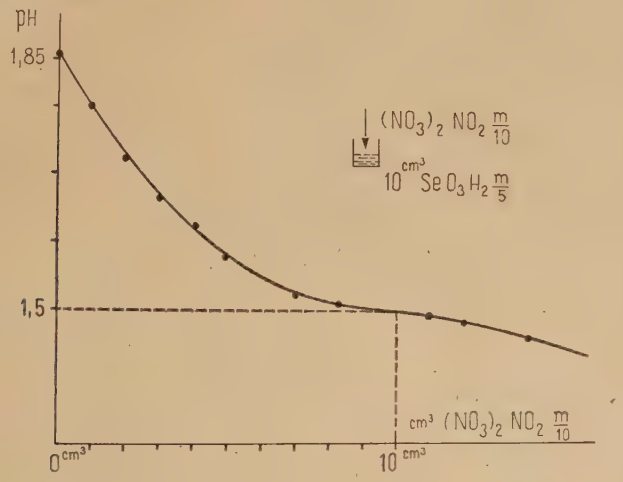


Fig. 2.

	SeO_2 (p. 100)	UO_3 (p. 100)	Rapport moléculaire SeO_3/UO_3.
Expérimental . . .	40,3	51,96	1,98
Théorie.	40,8	52,5	2

Le rapport SeO_2/UO_3 est voisin de 2 ce qui correspond à la formation de $2SeO_2$, UO_3, $2H_2O$ suivant la réaction :

$$2SeO_3H_2 + UO_3 \rightarrow 2SeO_2,\ UO_3,\ 2H_2O.$$

La quantité d'oxyde UO_3 pouvant se dissoudre dans une solution aqueuse d'anhydride sélénieux est porportionnelle à la concentration de

cette dernière. Cependant, on ne peut dissoudre plus de 1 molécule de UO_3 pour 10 molécules de SeO_2 avant la précipitation. Il faut partir d'une solution très concentrée en SeO_2 (3 mol/litre) afin de dissoudre le plus possible de UO_3, la précipitation est alors plus importante. La solution peut « redissoudre » une nouvelle quantité d'oxyde uranique, il y a, ensuite, précipitation dans les mêmes conditions que précédemment.

Le poids maximum d'oxyde uranique qui peut ainsi être transformé en sélénite acide d'uranyle correspondant à la réaction précédente. Cependant, en ajoutant des quantités de SeO_2 et de UO_3 correspondantes à la réaction, on peut craindre qu'il reste une faible proportion d'oxyde uranique non transformée en sélénite acide. Il est donc préférable, pour obtenir un produit plus pur, mieux cristallisé et plus favorable à l'étude par les rayons X, de cesser l'addition d'oxyde uranique dès que l'on observe la précipitation. La chaleur décomposant partiellement le produit humide en favorisant l'hydrolyse, il convient de le sécher sous vide jusqu'à poids constant et la composition correspond à la formule : $2SeO_2$, UO_3, $2H_2O$.

Nous avons aussi observé la formation de ce produit par action prolongée d'une solution d'acide sélénieux assez concentrée sur le sélénite normal.

II. **Propriétés chimiques des sélénites d'uranyle.** — Nous avons signalé précédemment les expériences d'électrophorèse mettant en évidence l'existence de complexes sélénito-uraniques.

La technique de cette méthode consiste à appliquer une différence de potentiel électrique de 100 à 500 V aux extrémités d'une bande de papier de 2 à 3 cm de largeur et de 10 à 20 cm de longueur humectée d'un électrolyte susceptible de complexer l'uranium. La goutte de la solution à étudier est déposée au centre de la bande de papier. La position de l'uranium est décelée par une solution de $Fe(CN)_6K_4$ pulvérisée qui donne une coloration brun rouge avec les sels d'uranyle. Quand le complexe est stable on le détruit en pulvérisant auparavant un réactif approprié par exemple l'acide acétique dilué.

On admet que si un élément se dirige vers l'anode, c'est qu'il existe en plus grande quantité sous forme d'anions que sous forme de cations.

Nous avons remarqué ([6]) l'influence de la concentration de l'électrolyte sur le sens de migration de l'ion uranyle associé à certains anions. Cependant la concentration pour laquelle il y a inversion dépend de l'électro-affinité du cation.

([6]) R. Claude, *C. R.*, 1955, **240**, 419-421

En solution diluée de SeO_3H_2 jusqu'à une concentration inférieure à $\frac{M}{3}$, l'uranium va vers la cathode, ainsi il doit exister dans la solution à l'état de sélénite acide d'uranyle.

Pour des concentrations supérieures à $\frac{M}{3}$, l'uranium entre dans un anion complexe sélénito-uranique et se dirige vers l'anode. Ces solutions sont d'ailleurs peu stables. L'uranium peut être décelé par le $Fe(CN)_6K_4$ sans qu'il y ait lieu d'ajouter de l'acide acétique pour détruire le complexe éventuel.

Quand l'électrolyte est du sélénite de sodium $\frac{M}{2}$ l'uranium va toujours vers l'anode. Dans ce cas l'anion sélénito-uranique formé est à l'état de complexe stable puisque dissimulé à l'action du ferrocyanure de potassium.

On ne peut diminuer la concentration de la solution car il y a hydrolyse et alors il n'y a plus migration de l'uranium qui reste au centre du papier. Dans toutes nos préparations nous avons utilisé des solutions concentrées d'acide sélénieux ou de sélénite de sodium.

Nous verrons plus loin la formation de disélénito-mono-uranate disodique ayant pour formule $UO_2(SeO_3)_2Na_2$. Il est donc assez logique d'écrire la formule du sélénite acide comme celle d'un acide sélénito-uranique hydraté $UO_2(SeO_3)_2H_2$, H_2O, mais il est difficile de prévoir selon les conditions où l'on opère la forme prédominante.

Ainsi, il est préférable d'écrire ce composé : $2SeO_2$, UO_3, $2H_2O$.

Pour se rendre compte de l'écart des pH de précipitation existant entre les deux sélénites d'uranyle, nous préparons le mélange suivant :

$$2\ cm^3\ (NO_3)_2UO_2\frac{M}{4} + 2\ cm^3\ SeO_3H_2\frac{M}{4}$$

correspondant à la formation de SeO_3UO_2. Le précipité formé est dissous dans 10 cm³ de NO_3H N. Il y a précipitation de SeO_3UO_2 après addition de 9,2 cm³ de NaOH pour un pH = 1,3. Dans les mêmes conditions le mélange correspondant à la formation de $2SeO_2$, UO_3, $2H_2O$ soit : $2\ cm^3\ (NO_3)_2UO_2\frac{M}{4} + 4\ cm^3\ SeO_3H_2\frac{M}{4}$, dissous dans 10 cm³ de NO_3H N, précipite sous forme de : $2SeO_2$, UO_3, $2H_2O$ par addition de 8,5 cm³ de NaOH N à un pH = 1,14. Le sélénite acide précipite donc à un pH plus acide.

Les bases agissent d'une façon semblable sur ces deux sélénites qu'elles décomposent à froid avec formation de diuranate :

$$2SeO_3UO_2 + 6NaOH \rightarrow 2SeO_3Na_2 + U_2O_7Na_2 + 3H_2O$$
$$2(2SeO_2, UO_3, 2H_2O) + 10NaOH \rightarrow 4SeO_3Na_2 + U_2O_7Na_2 + 9H_2O.$$

L'eau oxygénée les décompose en peroxyde UO_4 et en acide sélénique SeO_4H_2.

$$SeO_3UO_2 + 2H_2O_2 \rightarrow SeO_4H_2 + UO_4 + H_2O$$

$$2SeO_2, UO_3, 2H_2O + 3H_2O_2 \rightarrow 2SeO_4H_2 + UO_4 + 3H_2O.$$

Les précipités obtenus dans ces réactions ne contiennent plus de sélénium. Si nous mettons les sélénites en contact avec du sulfate d'hydrazine, il y a réduction immédiate avec formation de Se.

Une étude thermogravimétrique de ces composés permet d'écrire, d'après les pertes de poids, les réactions de décomposition (fig. 3*a*) et (fig. 3*b*). La vitesse de chauffe est de 150°/heure.

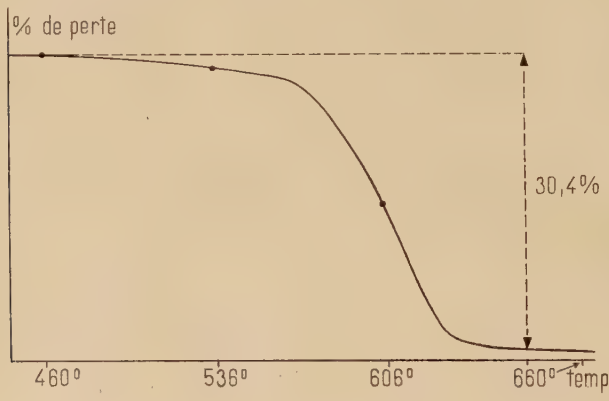


Fig. 3*a*.

Le sélénite normal est stable jusqu'à 550°. A partir de cette température, il se décompose suivant la réaction :

$$3SeO_3UO_2 \rightarrow 3SeO_2 + U_3O_8 + 1/2O_2.$$

Le sélénite acide d'uranyle, obtenu par dissolution de UO_3 dans l'acide sélénieux et précipitation, montre une perte de poids de 6,6 p. 100 entre 150° et 200° environ, ce qui correspondrait au départ de deux molécules d'eau :

$$2SeO_2, UO_3, 2H_2O \rightarrow Se_2O_5UO_2 + 2H_2O.$$

Il s'agit, probablement, de molécules d'eau de constitution car elles ne sont pas décelées par le réactif de Karl Fischer. Il n'est pas possible de les extraire au moyen de solvants organiques tel que le toluène par exemple. D'autre part, les spectres de rayon X de $2SeO_2$, UO_3, $2H_2O$

séché sous vide (spectre 2) et du même produit déshydraté par séchage à 200° (spectre 3) sont différents. On peut penser que les deux molécules d'eau éliminées à 200° étaient de l'eau de constitution.

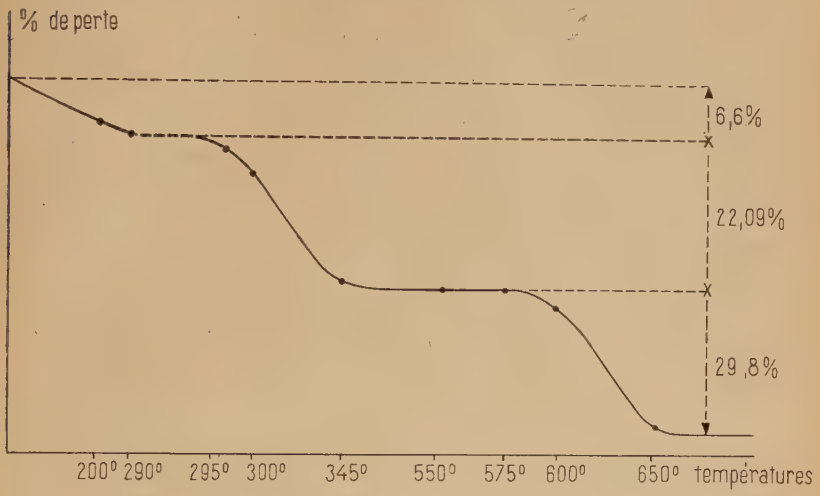


Fig. 3*b*.

De 290° à 350° :

$$Se_2O_5UO_2 \rightarrow SeO_3UO_2 + SeO_2$$

et au-dessus de 550° il y a décomposition en oxyde :

$$3SeO_3UO_2 \rightarrow 3SeO_2 + U_3O_8 + 1/2O_2.$$

Hydrolyse des sélénites d'uranyle. — Nous avons étudié l'hydrolyse du sélénite acide d'uranyle par agitation d'une quantité déterminée du produit dans un certain volume d'eau, soit par exemple : 0,85 *g* de $2SeO_2$, UO_3, $2H_2O$ pour 100 cm³ d'eau bidistillée. Cette solution est agitée jusqu'à équilibre de la conductivité électrique puis le précipité est essoré et repris par une nouvelle quantité d'eau et ainsi jusqu'à ce que la conductivité de la solution soit du même ordre que celle de l'eau pure. Le *p*H est pour la première hydrolyse de 2,6. Il est à peu près constant à partir de la troisième hydrolyse et a pour valeur 4,8. Le résidu final possède un spectre de rayons X (4) nouveau et bien déterminé. D'autre part, l'analyse confirme la formation d'un sélénite dont le rapport $SeO_2/UO_3 = 2/3$. Par hydrolyse ménagée, c'est-à-dire après une première hydrolyse jusqu'à conductivité constante, on obtient un produit dont le rapport $SeO_2/UO_3 = 1$.

On peut admettre tout d'abord la condensation :

$$2UO_2(SeO_3)_2H_2 + HOH \rightarrow U_2O_5(SeO_3)_2H_2 + 2SeO_3H_2.$$

La concentration en sélénium ainsi que le pH de la liqueur obtenue dans cette première hydrolyse correspond à cette réaction.

Puis ensuite :

$$3U_2O_5(SeO_3)_2H_2 + HOH \rightarrow 2U_3O_8(SeO_3)_2H_2 + 2SeO_3H_2.$$

Ce même sélénite a été obtenu en opérant dans des conditions de pH semblables. Si nous ajoutons 1 molécule d'acide sélénieux à 3 molécules d'acétate d'uranyle, le pH de la solution est sensiblement de 4,2. Ce mélange agité plusieurs jours donne un produit dont la composition correspond à la proportion $2SeO_2$ pour $3UO_3$ et ayant un spectre de rayons X bien défini, le même que celui du produit obtenu par hydrolyse. L'hydrolyse à chaud est plus rapide mais il y a réduction et dépôt de sélénium. Pour éviter cette hydrolyse lors des préparations par voie humide, il faut toujours opérer en solutions suffisamment concentrées.

Pour éviter l'hydrolyse, nous avons fait réagir sur UO_3 des solutions organiques de SeO_2. Une solution d'anhydride sélénieux dans le dioxanne paraît stable à l'abri de la lumière mais le sélénite d'uranyle ainsi préparé se décompose peu à peu.

Le sélénite acide est insoluble dans une solution moléculaire d'acide sélénieux.

Les sélénites d'uranyle que nous avons obtenus sont décomposés par les acides forts. Mais, quand ces solutions obtenues par acidification sont neutralisées par les bases, il y a reprécipitation à des pH différents suivant le sélénite d'uranyle initial.

CHAPITRE II

A) Préparations des sélénito-uranates de sodium (par voie humide).

Les mémoires de Sendtner ([3]) n'indiquent aucune préparation de sélénito-uranates de sodium. Par voie humide la méthode qui nous a paru la plus simple a été celle de faire réagir SeO_3UO_2 sur SeO_3Na_2 afin d'obtenir des sélénito-uranates neutres et sur SeO_3NaH pour préparer des sélénito-uranates acides. Les réactions de double décomposition entre un sel d'uranyle et un sélénite soluble que certains auteurs ont employé pour la préparation de sélénite d'uranyle permet aussi d'obtenir des sélénito-uranates quand le sélénite soluble est en excès.

Nous avons fait l'étude systématique de ces réactions par la mesure du *p*H et de la conductivité électrique de mélanges préparés en maintenant constant le total des concentrations moléculaires des deux constituants.

I. **Action de SeO_3UO_2 sur une solution de SeO_3Na_2.** — Le sélénite d'uranyle se dissout dans une solution concentrée de SeO_3Na_2. Cependant, cette solubilité est limitée : la proportion de SeO_3UO_2 qui peut se dissoudre augmente légèrement avec la concentration de la solution de sélénite de sodium. L'on peut en effet dissoudre au maximum 1 molécule de sélénite d'uranyle pour 2 molécules de SeO_3Na_2 dans une solution de sélénite de sodium contenant 1 molécule par litre. Une telle solution est instable et cristallise au bout de peu de temps mais une partie de l'uranium reste en solution car celle-ci est jaune. Les recherches faites sur la constitution de ces « solutions jaunes » sont indiquées plus loin (chapitre II B).

Les cristaux sont essorés et lavés sur verre fritté, séchés sous vide jusqu'à poids constant et analysés :

	SeO_2 (p. 100)	UO_3 (p. 100)	Na_2O (p. 100)	Rapport atomique U/Se/Na
Préparation 1	39,6	49,9	10,3	1/1,91/2,06
Préparation 2	39,4	50,1	10,3	1/1,9/2
Théorie	38,9	50,2	10,9	1/2/2

La dissolution du sélénite acide d'uranyle dans SeO_3Na_2 est plus rapide mais se fait dans une proportion plus faible car la solution cristallise immédiatement en donnant le même produit. Par analogie avec les formules de nombreux complexes d'uranyle, on peut penser que ce composé que nous appellerons disélénito-mono-uranate disodique A, doit pouvoir s'écrire $UO_2(SeO_3)_2Na_2$, on peut aussi le faire dériver de UO_4Na_2 par substitution de deux oxygènes par deux groupements SeO_3. Il peut ainsi être groupé avec les sélénito-uranates de sodium B, C, D, qui seront examinés plus loin.

II. **Étude de la réaction $(NO_3)_2UO_2 + SeO_3Na_2$.** — Nous avons pu mettre aussi en évidence la formation de sélénito-uranates de sodium en suivant par des mesures de conductibilité électrique les réactions de double décomposition entre le nitrate d'uranyle et le sélénite de sodium.

Les différents mélanges de solutions de chacun des deux sels $(NO_3)_2UO_2 + SeO_3Na_2$ pris à des concentrations égales soit $\frac{M}{4}$, occu-

pent un volume constant. Ils nous ont donnés les résultats représentés par les courbes 4*a* et 4*b* dont l'abscisse est le rapport des deux solutions : m et l'ordonnée respectivement la conductibilité en mhos et le pH.

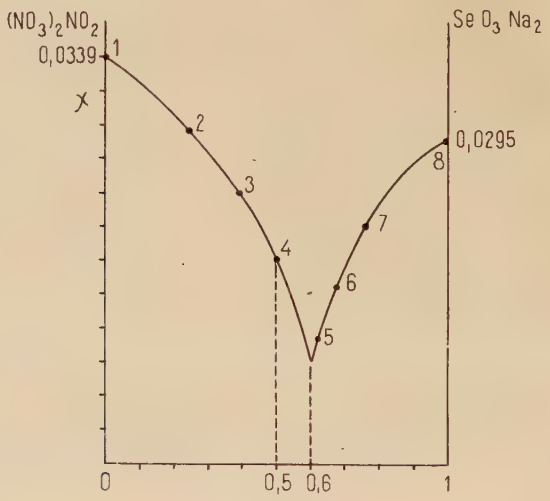


Fig. 4*a*.

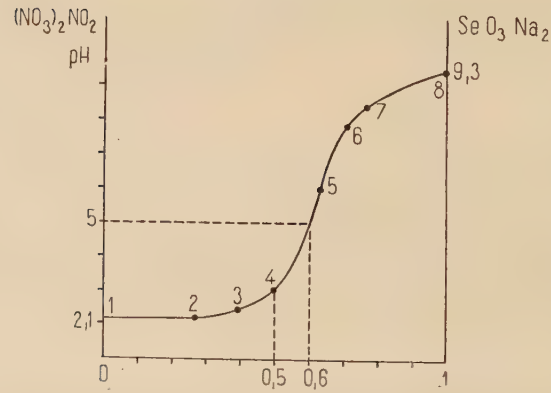


Fig. 4*b*.

L'analyse du précipité obtenu dans le mélange 2 montre qu'il y a formation de SeO_3UO_2 :

(1) $$(NO_3)_2UO_2 + SeO_3Na_2 \rightarrow SeO_3UO_2 + 2NO_3Na.$$

De nouveaux mélanges sont faits pour préciser le point singulier.

Le filtrat correspondant au mélange 1 (fig. 5*a*) c'est-à-dire aux proportions de la réaction (1) ne contient plus de sélénium mais de l'uranium à la concentration de 0,014 at/litre.

D'autre part, la différence du *p*H du mélange ($p\mathrm{H} = 2{,}75$) et de

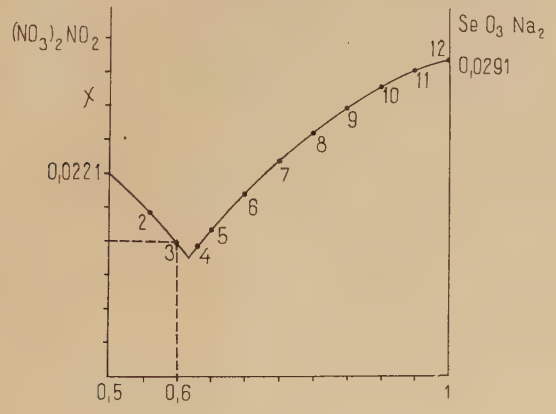


Fig. 5*a*.

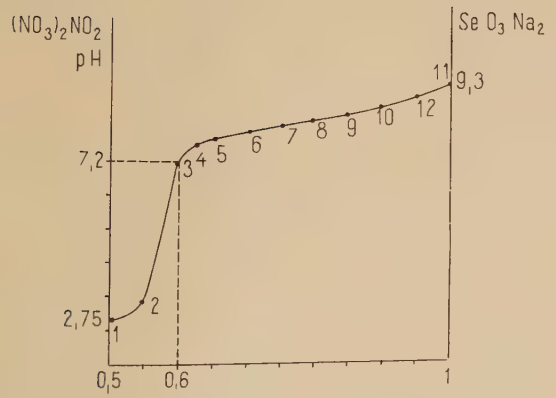


Fig. 5*b*.

$NO_3Na\,\frac{M}{4}$ ($p\mathrm{H} = 6{,}5$), doit provenir de $(NO_3)_2UO_2$ resté en solution. Le mélange correspondant contenant $(NO_3)_2UO_2$ 0,014 M + $NO_3Na\,\frac{M}{4}$ a un $p\mathrm{H} = 3$ ce qui confirme l'hypothèse.

D'après le pH du mélange 1 on peut donc prévoir l'existence d'ions simples UO_2^{++} ou condensés $U_2O_5^{++}$ en solution.

Du sélénito-uranate se forme avant que tout l'uranium soit précipité à l'état de SeO_3UO_2 et explique que le point singulier correspondant à la réaction théorique (1) de formation de SeO_3UO_2 n'apparaît pas sur la courbe.

Le produit précipité dans le mélange correspondant au point singulier de la courbe donne la proportion atomique suivante :

$$U/Se/Na = 1/0{,}73/0{,}68.$$

Un mélange fait dans les mêmes proportions mais à partir de solutions M, précipite un produit qui a pour composition :

$$U/Se/Na = 1/1{,}43/1{,}45$$

ce qui se rapproche de la proportion correspondant au disélénito-monouranate disodique.

L'hydrolyse est donc moins forte que pour $c = \frac{M}{4}$, elle n'a pas lieu si le nitrate d'uranyle est en présence d'un excès de SeO_3Na_2 à des concentrations moléculaires.

Etudions, d'après la forme de la courbe de conductivité, les réactions possibles. Dans les différents mélanges nous avons maintenu constante la somme des concentrations totales des corps réagissants soit :

$$| SeO_3Na_2 | + | (NO_3)_2UO_2 | = Co$$

donc :

$$| SeO_3Na_2 | = mCo \quad \text{et} \quad | (NO_3)_2UO_2 | = (1-m)Co.$$

La première réaction probable est donnée par (1).

(1) $$(NO_3)_2UO_2 + SeO_3Na_2 \rightarrow SeO_3UO_2 + 2NO_3Na.$$

Nous calculerons la conductivité en admettant une dissociation ionique totale en solution.

Le nombre d'ions en solution sera différent suivant les valeurs de m :

1) *si* $m < 0{,}5$ il y aura moins de SeO_3Na_2 que de $(NO_3)_2UO_2$, tout le SeO_3Na_2 sera transformé mais il restera du $(NO_3)_2UO_2$.

Calculons le nombre d'ions restant en solution :

$SeO_3^=$	Na^+	NO_3^-	UO_2^{++}
0	$2mCo$	$2(1-m)Co$	$(1-2m)Co.$

La conductivité λ sera donc :

$$\lambda = 2mCo\Lambda_{Na^+} + 2(1-m)Co\Lambda_{NO_3^-} + (1-2m)Co\Lambda_{UO_2^{++}}.$$

La courbe représentative doit donc être une droite partant pour :

$$m = 0 \text{ de } \lambda = 2Co\Lambda_{NO_3^-} + Co\Lambda_{UO_2^{++}} = Co\Lambda_{(NO_3)_2UO_2}$$

et se termine pour :

$$m = 0{,}5 \text{ à } \lambda = Co\Lambda_{Na^+} + Co\Lambda_{NO_3^-} = Co\Lambda_{NO_3Na}$$

puisque SeO_3UO_2 formé est insoluble.

La pente est négative, il y a diminution du nombre d'ions NO_3^-.

2) Si $m > 0{,}5$ en supposant que la réaction (1) se produise seule il y a moins de $(NO_3)_2UO_2$ que de SeO_3Na_2, tout le $(NO_3)_2UO_2$ sera transformé, il restera du SeO_3Na_2.

Calculons le nombre d'ions restant en solution :

$SeO_3^=$	Na^+	NO_3^-	UO_2^{++}
$(2m-1)Co$	$2mCo$	$2(1-m)Co$	0

la conductivité sera :

$$\lambda = (2m-1)Co\Lambda_{SeO_3^=} + 2mCo\Lambda_{Na^+} + 2(1-m)Co\Lambda_{NO_3^-}.$$

La courbe représentative est une droite partant de :

$$m = 0{,}5 : \lambda = Co\Lambda_{Na^+} + Co\Lambda_{NO_3^-} = Co\Lambda_{NO_3Na}$$

pour se terminer à :

$$m = 1 : \lambda = Co\Lambda_{SeO_3^=} + 2Co\Lambda_{Na^+} = Co\Lambda_{SeO_3Na_2}.$$

Nous aurons un meilleur accord avec la courbe expérimentale en considérant la formation du disélénito-mono-uranate disodique insoluble.

Pour $m < 0{,}5$ on peut admettre approximativement qu'il se forme seulement SeO_3UO_2, mais pour $m > 0{,}5$ la réaction suivante a lieu :

$$SeO_3UO_2 + SeO_3Na_2 \rightarrow UO_2(SeO_3)_2Na_2$$

soit au total :

$$(2) \qquad (NO_3)_2UO_2 + 2SeO_3Na_2 \rightarrow UO_2(SeO_3)_2Na_2 + 2NO_3Na.$$

Admettons que cette réaction soit complète et calculons le nombre d'ions pour $0{,}5 < m < 0{,}66$:

UO_2^{++}	NO_3^-	Na^+	$SeO_3^=$
0	$2(1-m)Co$	$2(1-m)Co$	0

la conductivité sera :

$$\lambda = 2(1-m)Co\Lambda_{NO_3^-} + 2(1-m)Co\Lambda_{Na^+}.$$

Il s'agit d'une droite qui passe par les points :

$$m = 0{,}5 \quad \lambda = Co\Lambda_{NO_3^-} + Co\Lambda_{Na^+} = Co\Lambda_{NO_3Na}$$
$$m = 0{,}66 \; \lambda = 0{,}66 Co\Lambda_{NO_3^-} + 0{,}66 Co\Lambda_{Na^+} = 0{,}66 Co\Lambda_{NO_3Na}.$$

Cette droite correspond à une diminution de la conductivité.

Pour $m > 0{,}66$ le nombre d'ions sera :

UO_2^{++}	NO_3^-	Na^+	$SeO_3^=$
0	$2(1-m)Co$	$2(1-m)Co + 2(3m-2)Co$	$(3m-2)Co$
		$2(2m-1)Co$	
		(remarque n° 1)	

conductivité :

$$\lambda = 2(1-m)Co\Lambda_{NO_3^-} + 2(2m-1)Co\Lambda_{Na^+} + (3m-2)Co\Lambda_{SeO_3^=}$$

la courbe représentative est une droite partant :

$$\text{pour : } 0{,}66 \text{ de } \lambda = 0{,}66 Co\Lambda_{NO_3Na}$$

et se terminant

$$\text{pour } m = 1 \text{ à } \lambda = 2Co\Lambda_{Na^+} + Co\Lambda_{SeO_3^=} = Co\Lambda_{SeO_3Na_2}.$$

Cette droite montre une augmentation de la conductivité.

Cependant, la dissociation n'est pas totale, les tronçons de droite sont remplacés par des tronçons de courbe qui se coupent sur la figure 4*a* au point de même abscisse que les droites théoriques. Le produit précipité serait donc un disélénito-mono-uranate disodique qui d'après l'analyse est partiellement hydrolysé dans les conditions de l'expérience c'est-à-dire à la concentration $\frac{M}{4}$.

D'après cette étude nous voyons donc qu'il sera possible de préparer le disélénito mono-uranate disodique à partir de nitrate d'uranyle sur du sélénite de sodium en solutions très concentrées pour éviter l'hydrolyse. En effet, dans le mélange suivant : 1 molécule de $(NO_3)_2UO_2$ 1,42 m pour 4 molécules de SeO_3Na_2 1,26 m, le sélénite de sodium est en excès. Le produit précipité après agitation jusqu'à conductivité constante est filtré et lavé sur verre fritté et son analyse donne un rapport U/Se/Na = 1/2/2 c'est-à-dire : $UO_2(SeO_3)_2Na_2$.

En solutions plus diluées ou contenant une plus faible proportion de sélénite de sodium, il y a hydrolyse partielle comme nous l'avons indiqué précédemment. Dans les deux préparations ($SeO_3UO_2 + SeO_3Na_2$)

Remarque n° 1. — Calcul du nombre d'ions Na^+ dans le cas où $m > 0{,}66$. Il y a deux fois plus d'ions Na contenus dans NO_3Na qu'il y a de $(NO_3)_2UO_2$ donc $2(1-m)Co$. Tout l'uranium étant transformé en $UO_2(SeO_3)_2Na_2$ il y aura $2(1-m)Co$ atomes de Na précipités. La différence restera sous forme de SeO_3Na_2 soluble, donc donnant des ions, soit :

$$[2m - 2(1-m) - 2(1-m)]Co = (2m - 4 + 4m)Co = 2(3m-2)Co.$$

et $(NO_3)_2UO_2 + SeO_3Na_2$, nous sommes en présence d'un excès de sélénite de sodium et la précipitation est incomplète, il reste en solution un anion complexe sélénito-uranique de coloration jaune, très stable car par électrophorèse d'une telle solution il y a migration de l'uranium vers l'anode.

Etudions la réaction de double décomposition SeO_3Na_2 sur $(NO_3)_2UO_2$ en ajoutant des quantités croissantes de sélénite de sodium $\frac{M}{4}$ à une quantité fixe de nitrate d'uranyle pris à la même concentration.

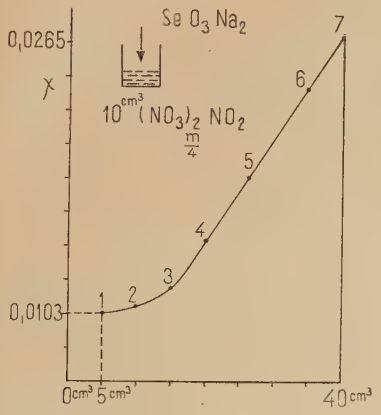


Fig 6*a*.

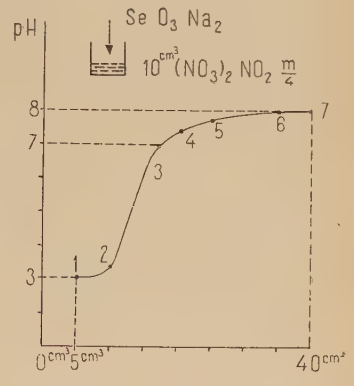


Fig. 6*b*.

Les courbes de la figure 6*a* et 6*b* présentent un point singulier compris entre le mélange 3 pour lequel $m = 0{,}6$ et le mélange 4 : $m = 0{,}66$ ce qui confirme la réaction (2) de formation du disélénito-mono-uranate disodique.

III. **Étude de la réaction** $(NO_3)_2UO_2 + SeO_3NaH$. — Le sélénite d'uranyle dans une solution de sélénite acide de sodium SeO_3NaH, se transforme en disélénito-mono-uranate monosodique acide insoluble dans cette solution. C'est pourquoi, nous avons mis en évidence sa formation en étudiant la réaction de double décomposition $(NO_3)_2UO_2 + SeO_3NaH$.

Les courbes expérimentales sont données par les figures 7*a* et 7*b*.

Les quantités stœchiométriques de la réaction :

$$(NO_3)_2UO_2 + 3SeO_3NaH \rightarrow UO_2(SeO_3)_2NaH + 2NO_3Na + SeO_3H_2$$

correspondent au mélange 8 dont le point représentatif est voisin du point singulier dans la courbe de conductivité et de plus nous obser-

vons un changement très net dans la coloration du précipité. Dans l'essai 9, il n'y a plus d'uranium dans le filtrat et l'analyse du produit solide donne un rapport U/Se/Na = 1/2, 1/1,06.

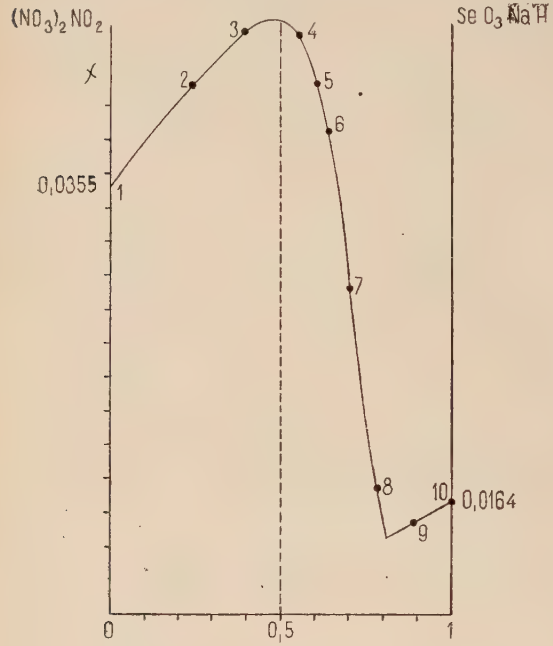


Fig. 7*a*.

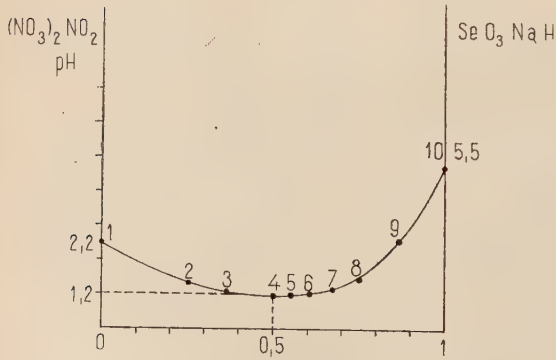


Fig. 7*b*.

L'analyse montre la présence de 2,8 p. 100 d'eau dans le produit solide ce qui correspond à une molécule d'eau pour le produit suivant : $2UO_3$, $4SeO_2$, Na_2O, H_2O que l'on peut écrire $UO_2(SeO_3)_2NaH$ puisque

nous verrons dans l'analyse thermique qu'il s'agit d'une molécule d'eau de constitution. Une analyse après séchage du produit sous vide montre qu'il ne contient pas d'eau de cristallisation.

Pour expliquer l'allure des courbes expérimentales 8*a* et 8*b*, nous avons supposé le processus suivant :

Les concentrations des corps réagissants sont :

$$|\,SeO_3NaH\,| = mCo \quad \text{et} \quad |\,(NO_3)_2UO_2\,| = (1-m)Co.$$

Pour $0 < m < 0{,}66$ on pouvait envisager la réaction :

$$(NO_3)_2UO_2 + 2SeO_3NaH \rightarrow (SeO_3H)_2UO_2 + 2NO_3Na.$$

Cependant le fait que le *p*H diminue constamment de 2,2 jusqu'à 1,2 pour $m = 0{,}55$ permet d'écarter cette réaction qui aurait au contraire amené une augmentation de *p*H par suite du remplacement progressif de $(NO_3)_2UO_2$ par NO_3Na. Ainsi, nous avons été amenée à prévoir la réaction :

(1) $$(NO_3)_2UO_2 + SeO_3NaH \rightarrow SeO_3UO_2 + NO_3Na + NO_3H.$$

Pour $0 < m < 0{,}5$ nous sommes dans les conditions de proportion des réactifs et de *p*H favorables à la précipitation de SeO_3UO_2 qui est de 1,3 environ. Puis le *p*H reste sensiblement constant, SeO_3NaH neutralise NO_3H jusqu'à ce que *m* atteigne la valeur 0,66 :

$$NO_3H + SeO_3NaH \rightarrow SeO_3H_2 + NO_3Na$$

soit au total :

(2) $$(NO_3)_2UO_2 + 2SeO_3NaH \rightarrow SeO_3UO_2 + 2NO_3Na + SeO_3H_2.$$

Pour $0{,}66 < m < 0{,}75$, SeO_3NaH se fixe sur SeO_3UO_2 en donnant un complexe insoluble :

$$SeO_3UO_2 + SeO_3NaH \rightarrow UO_2(SeO_3)_2NaH$$

donc finalement :

(3) $$(NO_3)_2UO_2 + 3SeO_3NaH \rightarrow UO_2(SeO_3)_2NaH + NO_3Na + SeO_3H_2.$$

La somme des concentrations étant maintenue constante le rapport des quantités de SeO_3H_2 formé dans les réactions (2) et (3) est égale à $\frac{4}{3}$ et ainsi de $m = 0{,}66$ à $m = 0{,}75$ le *p*H augmente.

Pour $m > 0{,}75$, SeO_3NaH ajouté reste en solution et ayant une réaction peu acide (sel d'acide faible et de base forte) le *p*H augmente avec *m*.

Etudions la courbe des conductivités électriques en admettant une dissociation ionique complète.

1) *pour* $m < 0{,}5$ et en considérant d'abord la réaction (1) tout SeO_3NaH est transformé, il reste du $(NO_3)_2UO_2$ en solution :

Calculons le nombre d'ions en solution :

$SeO_3^=$	Na^+	NO_3^-	UO_2^{++}	H^+
0	mCo	$2(1-m)$Co	$(1-m)$Co	mCo

et la conductivité :

$$\lambda = m\text{Co}\Lambda_{Na^+} + 2(1-m)\text{Co}\Lambda_{NO_3^-} + (1-m)\text{Co}\Lambda_{UO_2^{++}} + m\text{Co}\Lambda_{H^+}.$$

La droite représentative passe par les points :

$$\text{pour } m = 0, \lambda = 2\text{Co}\Lambda_{NO_3^-} + \text{Co}\Lambda_{UO_2^{++}} = \text{Co}\Lambda_{(NO_3)_2UO_2}$$
$$\text{pour } m = 0{,}5\ \lambda = 0{,}5\text{Co}\Lambda_{Na^+} + \text{Co}\Lambda_{NO_3^-} + 0{,}5\text{Co}\Lambda_{H^+}$$
$$\lambda = 0{,}5\,[\text{Co}\Lambda_{NO_3Na} + \text{Co}\Lambda_{NO_3H}]$$

où SeO_3UO_2 a précipité.

La diminution du nombre d'ions est compensée par la grande valeur de la conductivité équivalente de l'ion H^+, il y a donc augmentation de la conductivité donnant à la courbe une pente positive.

2) *pour* $m > 0{,}5$ (réaction 1), il reste en solution du SeO_3NaH.
Le nombre d'ions sera :

$SeO_3^=$	Na^+	NO_3^-	UO_2^{++}	H^+
$(2m-1)$Co	mCo	$2(1-m)$Co	0	mCo.

La conductivité sera :

$$\lambda = (2m-1)\text{Co}\Lambda_{SeO_3^=} + m\text{Co}\Lambda_{Na^+} + 2(1-m)\text{Co}\Lambda_{NO_3^-} + m\text{Co}\Lambda_{H^+}$$

elle est représentée par une droite partant de :

$$m = 0{,}5\ \lambda = 0{,}5\text{Co}[\Lambda_{NO_3Na} + \Lambda_{NO_3H}]$$

et se terminant à :

$$m = 1\ \lambda = \text{Co}\Lambda_{SeO_3^=} + \text{Co}\Lambda_{Na^+} + \text{Co}\Lambda_{H^+} = \text{Co}\Lambda_{SeO_3NaH}.$$

La conductivité équivalente de $(NO_3)_2UO_2$ est environ deux fois plus élevée que celle de SeO_3NaH, il y aura donc finalement une diminution de la conductivité et la deuxième partie de la courbe est une droite à pente négative.

Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, les courbes expérimentales sont très différentes de la courbe relative à la réaction (1) et laissent prévoir la formation d'un disélénito-mono-uranate monosodique acide insoluble. Un maximum correspond à $m = 0{,}5$. On peut donc admettre la réaction (1) jusqu'à $m = 0{,}5$.

Pour $0{,}5 < m < 0{,}66$ SeO_3NaH sert à neutraliser l'excès de NO_3H et donne finalement la réaction totale (2).

Le nombre d'ions sera alors :

UO_2^{++}	SeO_3	Na^+	NO_3^-	H^+
o	$(2m-1)Co$	mCo	$2(1-m)Co$	mCo

et la conductivité :

$$\lambda = (2m-1)Co\Lambda_{SeO_3^=} + mCo\Lambda_{Na^+} + 2(1-m)Co\Lambda_{NO_3^-} + mCo\Lambda_{H^+}$$

pour $m = 0{,}5$ $\lambda = 0{,}5Co\Lambda_{Na^+} + Co\Lambda_{NO_3^-} + 0{,}5Co\Lambda_{H^+}$

$$\lambda = 0{,}5Co[\Lambda_{NO_3Na} + \Lambda_{NO_3H}]$$

pour $m = 0{,}66$ $\lambda = 0{,}33Co\Lambda_{SeO_3^=} + 0{,}66Co\Lambda_{Na^+} + 0{,}66Co\Lambda_{NO_3^-} + 0{,}66Co\Lambda_{H^+}$

$$\lambda = 0{,}66Co\Lambda_{NO_3Na} + 0{,}33Co\Lambda_{SeO_3H_2}$$

l'acide sélénieux est un acide faible donc moins dissocié que l'acide nitrique, il y aura donc une diminution de la conductivité.

Pour $0{,}66 < m < 0{,}75$, SeO_3NaH se fixera sur SeO_3UO_2 pour donner le disélénito-mono-uranate monosodique acide insoluble selon la réaction (3).

Calculons le nombre d'ions :

UO_2^{++}	$SeO_3^=$	Na^+	NO_3^-	H^+
o	$(1-m)Co$	$2(1-m)Co$	$2(1-m)Co$	$2(1-m)Co$

La conductivité :

$$\lambda = (1-m)Co\Lambda_{SeO_3^=} + 2(1-m)Co\Lambda_{Na^+} + 2(1-m)Co\Lambda_{NO_3^-} + 2(1-m)Co\Lambda_{H^+}$$

est représentée par une droite partant de :

$$m = 0{,}66 \quad \lambda = 0{,}66Co\Lambda_{NO_3Na} + 0{,}33Co\Lambda_{SeO_3H_2}$$

et se terminant à :

$$m = 0{,}75$$

$$\lambda = 0{,}25Co\Lambda_{SeO_3^=} + 0{,}5Co\Lambda_{Na^+} + 0{,}5Co\Lambda_{NO_3^-} + 0{,}5Co\Lambda_{H^+}$$

$$\lambda = 0{,}5Co\Lambda_{NO_3Na} + 0{,}25Co\Lambda_{SeO_3H_2}$$

d'où diminution de la conductivité.

Enfin pour $m > 0{,}75$, nous pouvons admettre que tout l'uranium sera transformé en disélénito-mono-uranate monosodique acide. Le nombre d'ions sera :

UO_2^{++}	$SeO_3^=$	Na^+	NO_3^-	H^+
o	$(3m-2)Co$	$(2m-1)Co$	$2(m-1)Co$	$(2m-1)Co$

La conductivité :

$$\lambda = (3m-1)Co\Lambda_{SeO_3^=} + (2m-1)Co\Lambda_{Na^+} + 2(m-1)Co\Lambda_{NO_3^-} + (2m-1)Co\Lambda_{H^+}$$

est représentée par une droite partant de :

$$m = 0{,}75\ \lambda = 0{,}5 Co\Lambda_{NO_3Na} + 0{,}25 Co\Lambda_{SeO_3H_2}$$

et se terminant à :

$$m = 1\ \lambda = Co\Lambda_{SeO_3NaH}$$

Il y a augmentation du nombre d'ions total et du nombre d'ions H^+ donc augmentation de la conductivité.

La courbe théorique qui tient compte des réactions 1, 2 et 3 correspond à la courbe expérimentale précédente et confirme la formation de disélénito-mono-uranate monosodique acide que l'on peut préparer à partir de $(NO_3)_2UO_2$ et de SeO_3NaH dans les quantités stœchiométriques de la réaction (3).

B) Étude des solutions jaunes A.

I. — Dans le chapitre consacré aux méthodes de préparation de $UO_2(SeO_3)_2Na_2$, il a été signalé que SeO_3UO_2 mis en contact d'une solution concentrée de SeO_3Na_2, se « dissolvait » mais que la solution instable laissait déposer $UO_2(SeO_3)_2Na_2$; la précipitation a lieu au bout d'un temps d'autant plus court que la proportion d'uranium en solution est plus forte. Toutefois, elle est incomplète car la solution reste jaune. L'électrophorèse d'une goutte de cette solution, utilisant comme électrolyte du sélénite de sodium $\frac{M}{2}$, nous a montré que l'uranium se dirigeait vers l'anode sous forme d'anion complexe sélénito-uranique stable puisque dissimulé à l'action du ferrocyanure de potassium.

Ainsi, il est probable que tout l'uranium contenu dans la solution doit être sous forme d'un sel complexe sélénito-uranate de sodium. La concentration de cette solution par chauffage laisse cristalliser SeO_3Na_2.

Alors qu'une solution de SeO_3Na_2 M n'est pas miscible dans l'alcool, une solution $\frac{M}{4}$ ne présente qu'une seule phase avec l'alcool à 95 p. 100. En diluant la solution jaune A de sélénito-uranate de sodium pour que la concentration en SeO_3Na_2 soit inférieure à $\frac{M}{4}$, l'hydrolyse n'est pas immédiate, ensuite par addition d'alcool à 95 p. 100 la solution se trouble et en décantant on obtient un produit solide dont le spectre de rayons X est celui du disélénito-mono-uranate disodique. On peut donc admettre que dans les « solutions jaunes » le disélénito-mono-uranate disodique existe en présence de sélénite de sodium. Cependant, une telle solution est très hydrolysable car par dilution la solution laisse

déposer un produit dont l'analyse donne la proportion atomique suivante : U/Se/Na = 1/0,75/0,7. D'autre part, une hydrolyse ménagée de A, pris à l'état solide, c'est-à-dire agité dans une certaine proportion d'eau jusqu'à conductivité constante donne un produit ayant un spectre de rayons X identique et dont l'analyse donne environ les mêmes proportions que ci-dessus. De plus, nous verrons que par addition de sélénite d'ammonium à une telle « solution jaune A », il précipite le disélénito-mono-uranate diammonique de composition semblable au sel de sodium A, c'est-à-dire $UO_2(SeO_3)_2(NH_4)_2$. Ces résultats laissent penser que nous devons avoir en « solution jaune » le disélénito-mono-uranate disodique.

II. **Étude spectrophotométrique de la « dissolution » de SeO_3UO_2 dans les solutions de sélénite de sodium.** — Dans différents essais, en partant d'une même quantité de SeO_3Na_2 soit 20 cm³ d'une solution moléculaire à laquelle sont ajoutés 1, 2 et 4 g de SeO_3UO_2 correspondant aux essais 1, 2 et 3, il n'y a pas dissolution complète de SeO_3UO_2 ajouté.

Le spectrophotomètre Jean et Constant donne la densité optique des trois solutions à l'équilibre de dissolution. Les mesures ont été faites à une longueur d'onde de 4 200 Å et en utilisant des cuves de 0,25 cm d'épaisseur. Un dosage de l'uranium dans ces différents essais montre que la densité optique D est proportionnelle à la concentration en uranium et ne semble pas dépendre de la concentration en sélénite de sodium. En effet si nous diluons un certain volume de « solution jaune » par un volume égal de solution de SeO_3Na_2 pris à différentes concentrations, la densité optique ne change pas.

Il n'y aurait donc en solution qu'un seul ion complexe sélénito-uranique. En effet, le coefficient ε de la loi de Beer :

$I = I_0\ 10^{-\varepsilon ec}$ où e représente l'épaisseur traversée,

I, intensité transmise,

I_0, intensité du faisceau avant la traversée,

c, concentration de la solution, est sensiblement constant.

N° d'essai	Quantité de SeO_3UO_2 ajoutée	D	Concentration atomique d'U/litre	ε
1	1 g	93,5	0,096	3,895
2	2 g	49,2	0,05	3,936
3	4 g	47,15		

La diminution de la quantité de sélénito-uranate soluble formé qui se manifeste des essais 1 à 3 est due à une diminution de la concentration en SeO_3Na_2, car une partie de ce sel a été utilisée pour former $UO_2(SeO_3)_2Na_2$ insoluble. Si nous mettons en présence une quantité fixe de disélénito-mono-uranate disodique soit 0,25 g avec le même volume de solution de sélénite de sodium à différentes concentrations ; il y a dissolution incomplète, la courbe des densités optiques des différents mélanges pour une même longueur d'onde (4 200 Å), en fonction des concentrations (fig. 8) montre la proportionnalité et permet d'affirmer qu'il existe un sélénito-uranate de sodium soluble dans SeO_3Na_2 dont la solubilité est fonction de la concentration de la solution de sélénite de sodium.

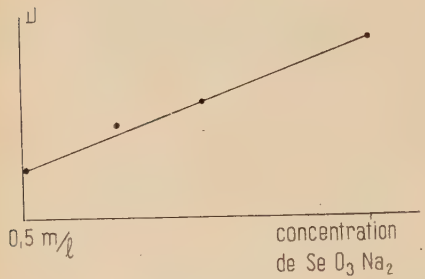


Fig. 8.

Volume de SeO_3Na_2	Concentration de SeO_3Na_2	Poids de $UO_2(SeO_3)_2Na_2$	D pour $e = 0{,}25$ cm (fig. 9)
5 cm³	1,5 M	0,25 g	53
5 cm³	1 M	0,25 g	35,5
5 cm³	0,75 M	0,25 g	27
5 cm³	0,5 M	0,25 g	14,8

De plus, la quantité de complexe soluble formée dépend de la quantité de $UO_2(SeO_3)_2Na_2$ mis en contact avec une solution de concentration fixe en SeO_3Na_2.

Volume de SeO_3Na_2	Concentration de SeO_3Na_2	Poids de $UO_2(SeO_3)_2Na_2$	D
5 cm³	0,75 M	0,25 g	27 } $e = 0{,}25$ cm
5 cm³	0,75 M	0,15 g	20 }
5 cm³	0,25 M	0,4 g	44,5 } $e = 1$ cm
5 cm³	0,25 M	0,1 g	16 }

Plus il y a de $UO_2(SeO_3)_2Na_2$, plus la densité optique, c'est-à-dire plus la quantité du complexe solubilisé est forte. En outre, nous observons

dans la solution une augmentation de la concentration en SeO_3Na_2 mais elle correspond à deux fois la concentration de l'uranium passé en solution, c'est-à-dire à la « dissolution » intégrale de $UO_2(SeO_3)_2Na_2$.

III. **Spectres d'absorption lumineuse.** — Le coefficient d'absorption ε de la loi de Beer, dépend de la longueur d'onde utilisée. On peut donc établir les variations de ε en fonction de la longueur d'onde et tracer les spectres d'absorption lumineuse des sélénito-uranates solubles (fig. 9).

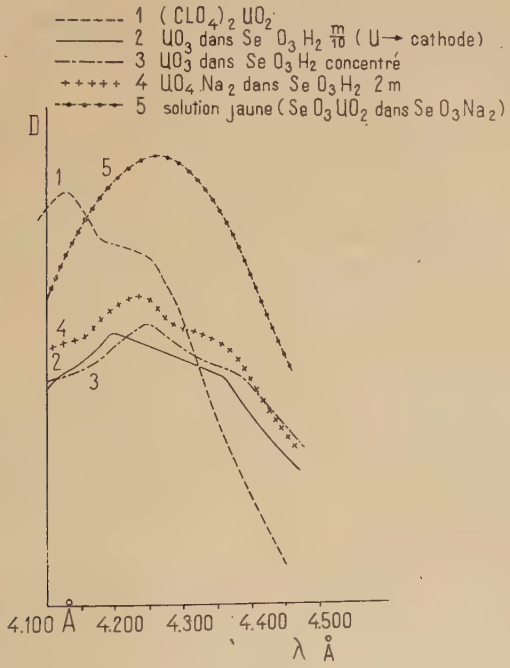


Fig. 9.

Le spectre d'absorption de la lumière pour le perchlorate d'uranyle, est utilisé comme spectre de référence car les perchlorates ne donnent généralement pas de complexes et qu'ainsi dans ce sel l'uranium peut être considéré comme étant à l'état d'ion uranyle UO_2^{++}. Dans la préparation du sélénite acide d'uranyle à partir de UO_3 dissous dans SeO_3H_2 puis reprécipitation, il reste une faible proportion d'uranium soluble. Lorsque UO_3 est dissous dans SeO_3H_2 dilué, le spectre d'absorption présente un maximum pour 4 200 Å, c'est-à-dire déplacé vers

l'infra-rouge de 75 Å par rapport au maximum du perchlorate. La dissolution de UO_3 dans une solution concentrée de SeO_3H_2 donne un maximum pour 4 250 Å. D'autre part, nous avons remarqué que l'uranium de la partie soluble dans une électrophorèse se dirige vers l'anode, l'uranium est donc sous forme d'anion sélénito-uranique acide. UO_4Na_2 « dissous » dans SeO_3H_2 donne un spectre semblable à celui du sélénite d'uranyle précédent. Le sélénito-uranate de sodium soluble présente un maximum assez large entre 4 250 Å et 4 260 Å. D'autre part, la forme de la courbe est très différente, seul existe le maximum principal, les autres s'atténuent du perchlorate à la solution de $UO_2(SeO_3)_2Na_2$. Ce qui permet d'affirmer que l'uranium en solution est à l'état d'anion complexe stable dont le spectre d'absorption est distinct de celui du groupement UO_2^{++}.

CHAPITRE III

Préparations des sélénito-uranates de sodium par voie sèche.

Nous avons vu dans les différentes préparations précédentes de sélénito-uranates de sodium qu'il faut toujours opérer en présence de solutions les plus concentrées possible afin d'éviter la décomposition par l'eau puisque ces composés, comme nous le verrons, sont très hydrolysables.

Nous avons essayé de faire réagir les sels directement à l'état solide sous l'influence de la chaleur. Un mélange composé de 1 molécule de SeO_3Na_2 pour 1 molécule de SeO_3UO_2 chauffé à 300° pendant 6 heures, ne paraît pas homogène ; une partie se décompose vers 520° en laissant un produit orangé et jaune qui à 700° devient orangé et noir ; il y a eu réaction mais incomplète. Un tel mélange chauffé en tube scellé à la même température noircit. Il faudrait obtenir la fusion d'un des constituants au moins mais le sélénite de sodium ne fond que vers 700° en se transformant à l'air en séléniate de sodium alors que le sélénite d'uranyle se décompose dès 550°. Cependant nous observons la fusion à 300° en tube scellé de 1 molécule de SeO_3Na_2 finement pulvérisé avec 2 molécules de SeO_2. Il suffit donc d'ajouter de l'anhydride sélénieux pour favoriser la fusion et ainsi la réaction complète du mélange précédent :

$$SeO_3UO_2 + SeO_3Na_2 \rightarrow UO_2(SeO_3)_2Na_2.$$

Si l'on chauffe vers 400° en tube scellé un mélange composé de 1 molécule d'oxyde d'uranium pour 1 molécule de sélénite de sodium et d'anhydride sélénieux en excès, la réaction de formation du disélénito-mono-uranate disodique est facilitée par la formation du sélénite d'uranyle au sein même du mélange puisqu'il a été obtenu de cette façon par voie sèche :

$$UO_3 + SeO_2 + SeO_3Na_2 \rightarrow UO_2(SeO_3)_2Na_2.$$

SeO_2 qui n'a pas réagi est ensuite éliminé par chauffage à 400° à l'air libre. La proportion de sélénium par rapport à l'uranium contenu dans le produit final correspond à la composition du disélénito-mono-uranate disodique $UO_2(SeO_3)_2Na_2$ déjà préparé. En comparant cette formule avec celle de l'uranate de sodium UO_4Na_2, on peut envisager de passer de la formule de l'uranate à celle-ci par substitution de deux groupements SeO_3 à deux oxygènes ce qui a permis de penser que ce composé pouvait se former en chauffant de l'uranate de sodium en présence d'anhydride sélénieux en excès en tube scellé. En effet le produit obtenu à partir de ce mélange chauffé à 400° possède un spectre de rayons X identique à celui correspondant à la préparation précédente :

$$UO_4Na_2 + 2SeO_2 \rightarrow UO_2(SeO_3)_2Na_2.$$

L'anhydride sélénieux semble agir d'une façon semblable sur le diuranate de sodium dans la proportion de $1U_2O_7Na_2$ pour $4SeO_2$, l'excès est éliminé à l'air jusqu'à poids constant et l'analyse donne alors le rapport U/Na/Se = 1/0,94/1,48, soit approximativement $2SeO_3UO_2$, SeO_3Na_2. Ce trisélénito-diuranate disodique peut s'écrire sous forme de complexe $U_2O_4(SeO_3)_3Na_2$ dérivant du diuranate par remplacement de trois oxygènes par trois groupements SeO_3. La réaction de formation serait :

$$U_2O_7Na_2 + 3SeO_2 \rightarrow U_2O_4(SeO_3)_3Na_2.$$

Nous observons aussi la formation du corps B en chauffant un mélange composé de 2 molécules d'oxyde d'uranium UO_3 pour 1 molécule de sélénite de sodium et d'anhydride sélénieux en excès. Il se produit la réaction :

$$2UO_3 + SeO_3Na_2 + 2SeO_2 \rightarrow U_2O_4(SeO_3)_3Na_2.$$

Les spectres de rayons X des produits obtenus dans ces préparations coïncident.

Le produit B se transforme dans une solution de sélénite de sodium concentrée en un produit A suivant la réaction :

$$U_2O_4(SeO_3)_3Na_2 + SeO_3Na_2 \rightarrow 2UO_2(SeO_3)_2Na_2.$$

En effet la diminution de la concentration de la solution en sélénite de sodium, correspond à la quantité utilisée pour transformer un poids connu de B suivant la réaction ci-dessus. De plus la partie solide analysée est bien le disélénito-mono-uranate disodique.

CHAPITRE IV

Propriétés des sélénito-uranates de sodium.

A) **Décomposition thermique.** — Les pertes de poids observées au cours de la décomposition thermique permettent d'écrire les réactions de décomposition de ces composés.

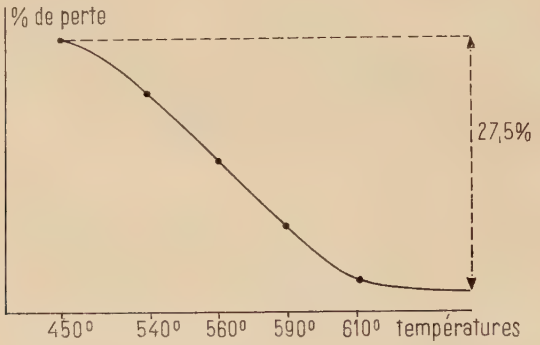


Fig. 10*a*.

Le disélénito-mono-uranate disodique est stable jusqu'à 450° environ (fig. 10*a*), au-dessus de cette température il se décompose avec une perte expérimentale de 27,5 p. 100 correspondant au départ d'anhydride sélénieux alors que la perte théorique est de 29,2 p. 100 :

$$2UO_2(SeO_3)_2Na_2 \rightarrow SeO_3Na_2 + U_2O_7Na_2 + 3SeO_2.$$

Le spectre de rayons X du produit final contient en effet les raies du diuranate de sodium et du sélénite de sodium.

Entre 480° et 530° le trisélénito-diuranate disodique présente une première décomposition donnant une perte de poids de 10,8 p. 100 ce qui correspond au départ de $1SeO_2$ (fig. 10*b*) :

$$U_2O_4(SeO_3)_3Na_2 \rightarrow U_2O_5(SeO_3)_2Na_2 + SeO_2$$

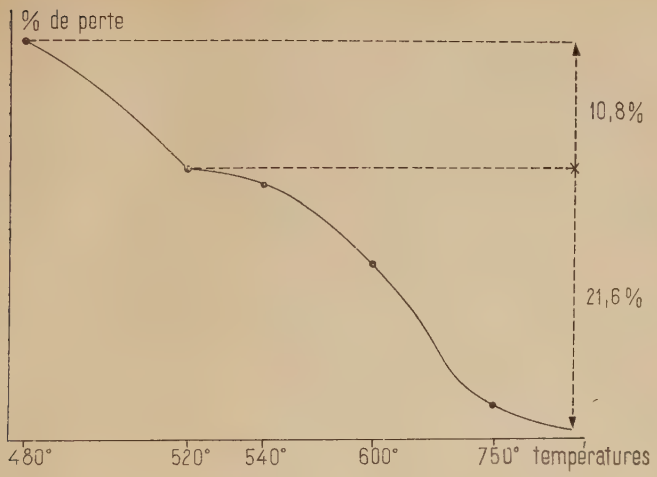


Fig. 10*b*.

puis une seconde entre 530° et 750° indiquant une perte double donc une élimination de $2SeO_2$:

$$U_2O_5(SeO_3)_2Na_2 \rightarrow U_2O_7Na_2 + 2SeO_2.$$

Le départ de $3SeO_2$ donne une perte théorique de 34,43 p. 100 et expérimentale de 32,4 p. 100. Ces réactions de décomposition de B

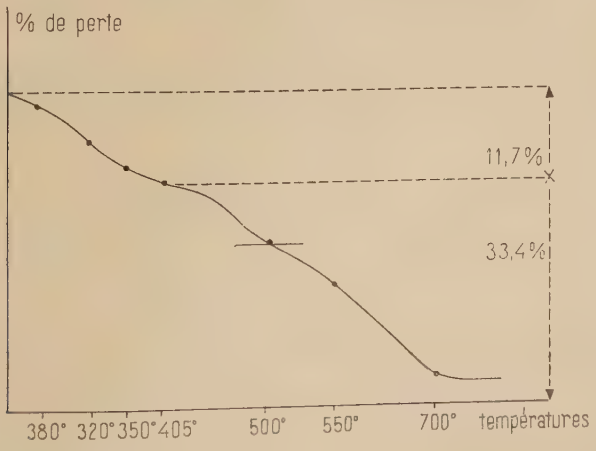


Fig. 10*c*.

mettent en évidence la formation intermédiaire du disélénito-diuranate disodique C de formule $U_2O_5(SeO_3)_2Na_2$ qui présente un spectre de rayons X particulier.

Le disélénito-mono-uranate mono-sodique acide D : $UO_2(SeO_3)_2NaH$ séché sous vide est stable jusqu'à 200°, il ne contient pas d'eau de cristallisation. Une perte de 11,7 p. 100 entre 200° et 400° correspond au départ de 1 molécule d'eau et de 1 molécule d'anhydride sélénieux et redonne B (fig. 10*c*). Le spectre du produit ainsi obtenu est identique à celui préparé à partir de diuranate de sodium et d'anhydride sélénieux :

$$2UO_2(SeO_3)_2NaH \rightarrow SeO_2 + H_2O + U_2O_4(SeO_3)_3Na_2.$$

Entre 400° et 600° une perte de poids totale d'environ 33 p. 100 se fait en deux stades dont les pertes de poids sont dans le rapport de un à deux, ce qui confirme la réaction de décomposition de B.

B) **Action de bases.** — Les bases décomposent les sélénito-uranates de sodium avec formation de diuranate de sodium.

De la soude à 10 p. 100 à froid donne :

$$2UO_2(SeO_3)_2Na_2 + 6NaOH \rightarrow U_2O_7Na_2 + 4SeO_3Na_2 + 3H_2O$$
$$U_2O_4(SeO_3)_3Na_2 + 6NaOH \rightarrow U_2O_7Na_2 + 3SeO_3Na_2 + 3H_2O$$
$$2UO_2(SeO_3)_2NaH + 4NaOH \rightarrow U_2O_7Na_2 + 4SeO_3NaH + H_2O.$$

C) **Action des acides.** — Les sélénito-uranates de sodium sont décomposés progressivement par les acides en sélénite d'uranyle :

$$UO_2(SeO_3)_2Na_2 + 2ClH \rightarrow ClNa + UO_2(SeO_3)_2H_2.$$

Nous n'observons pas de palier dans la variation du *p*H au cours de l'addition d'acide à A en suspension dans l'eau.

D) **Action des oxydants et des réducteurs.** — Les sélénito-uranates de sodium sont décomposés en peroxyde d'uranium UO_4 par l'eau oxygénée :

$$UO_2(SeO_3)_2Na_2 + 3H_2O_2 \rightarrow UO_4 + 2SeO_4NaH + 2H_2O$$
$$U_2O_4(SeO_3)_3Na_2 + 3H_2O_2 \rightarrow 2UO_4 + 3SeO_4Na_2 + 3H_2O$$
$$UO_2(SeO_3)_2NaH + 3H_2O_2 \rightarrow UO_4 + SeO_4NaH + SeO_4H_2 + 2H_2O.$$

Les sélénito-uranates sont réduits avec libération de Se rouge par le sulfate d'hydrazine et par l'hydrosulfite de sodium.

Hydrolyse des sélénito-uranates de sodium. — En milieu aqueux les sélénito-uranates de sodium sont insolubles cependant ils s'hydrolysent aussi très rapidement. Ces hydrolyses ont été suivies par des mesures de conductivité. Une certaine quantité de produit est agitée dans un grand volume d'eau jusqu'à équilibre de conductivité, après

centrifugation le produit est à nouveau repris par l'eau et ainsi jusqu'à ce que l'on obtienne une conductivité négligeable. Par une hydrolyse ménagée de A, nous observons que le produit contient toujours la même proportion Se/Na, mais ces deux éléments sont en quantité plus faible par rapport à l'uranium que dans le produit initial. Plusieurs essais ont donné le rapport U/Se/Na = 1/0,78/0,72. En poursuivant l'hydrolyse jusqu'à conductivité négligeable, il n'y a plus de sodium et le produit obtenu a le même spectre de rayons X que le sélénite d'uranyle $U_3O_8(SeO_3)_2H_2$ formé par hydrolyse du sélénite acide.

On peut donc imaginer les réactions suivantes au cours de l'hydrolyse d'après l'analyse du filtrat :

$$3UO_2(SeO_3)_2Na_2 + 2HOH \rightarrow U_3O_8(SeO_3)_2Na_2 + 4SeO_3NaH$$
$$U_3O_8(SeO_3)_2Na_2 + 2HOH \rightarrow U_3O_8(SeO_3)_2H_2 + 2NaOH.$$

Les autres sélénito-uranates de sodium que nous avons préparés donnent le même produit par hydrolyse complète. Le disélénito-monouranate monosodique acide D : $UO_2(SeO_3)_2NaH$ dans une première hydrolyse donne une réaction comparable à celle du sélénite acide. En effet nous sommes dans des conditions de pH semblables. La composition du produit obtenu par hydrolyse ménagée jusqu'à conductivité constante correspondant à $U_2O_5(SeO_3)_2H_2$. D'autre part le spectre de rayons X est identique à celui obtenu par hydrolyse ménagée du sélénite acide d'uranyle. Nous pouvons donc prévoir les réactions suivantes au cours de l'hydrolyse :

$$2UO_2(SeO_3)_2NaH + HOH \rightarrow U_2O_5(SeO_3)_2H_2 + 2SeO_3NaH$$

puis :

$$3U_2O_5(SeO_3)_2H_2 + HOH \rightarrow 2U_3O_8(SeO_3)_2H_2 + 2SeO_3H_2.$$

Le composé B dans une hydrolyse ménagée semble tout d'abord donner la réaction :

$$U_2O_4(SeO_3)_3Na_2 + HOH \rightarrow U_2O_5(SeO_3)_2NaH + SeO_3NaH$$

pour obtenir le même produit final suivant :

$$3U_2O_5(SeO_3)_2NaH + HOH \rightarrow 2U_3O_8(SeO_3)_2H_2 + SeO_3Na_2 + SeO_3NaH.$$

CHAPITRE V

Applications.

A) **Préparations par voie humide de divers sélénito-uranates.** — Seuls les sélénito-uranates de métaux ayant un sélénite correspondant soluble peuvent être préparés par voie humide. C'est le cas des métaux

alcalins. Ainsi nous avons préparé des sélénito-uranates d'ammonium, de potassium et de lithium. De plus, nous avons préparé un sélénito-uranate de magnésium, le sélénite $(SeO_3H)_2Mg$, H_2O étant soluble.

I) **Sélénito-uranates d'ammonium et de potassium.** — La méthode indiquée par Sendtner pour préparer des sélénito-uranates de potassium et d'ammonium consiste à concentrer sur de l'acide sulfurique une solution d'uranate correspondant dans l'acide sélénieux chaud, il obtient : $K_2UO_2(SeO_3)_2$ et $(NH_4)_2UO_2(SeO_3)_2$.

Le diuranate de potassium $U_2O_7K_2$ se dissout à froid dans une solution de SeO_3H_2, mais il y a précipitation partielle presque immédiate de sélénite acide $2SeO_2$, UO_3, $2H_2O$ ayant retenu une faible proportion de potassium soit dans la proportion K/U/Se = 1/3,4/6,8.

Dans l'acide sélénieux chaud la dissolution est plus rapide et plus importante mais la reprécipitation du sélénite acide est presque simultanée. Il ne nous a pas été possible de préparer de sélénito-uranate de potassium en reproduisant la méthode de Sendtner. Toutefois, en utilisant une préparation semblable à celle employée pour le sel de sodium, nous avons obtenu le composé correspondant. SeO_3UO_2 est moins soluble dans une solution de sélénite de potassium, il est cependant possible d'obtenir un disélénito-mono-uranate dipotassique : $UO_2(SeO_3)_2K_2$ par agitation prolongée de SeO_3UO_2 dans SeO_3K_2 assez concentrée, ayant un spectre de rayons X bien défini : A_k.

Le sélénite d'uranyle est tout à fait insoluble dans une solution aqueuse concentrée de sélénite d'ammonium.

Cependant SeO_3UO_2 agité pendant un temps assez long dans $SeO_3(NH_4)_2$ en solution se transforme en $UO_2(SeO_3)_2(NH_4)_2$. Ce composé est aussi précipité à partir des « solutions jaunes » précédemment décrites de SeO_3UO_2 dans SeO_3Na_2 ou SeO_3Li_2 par addition de $ClNH_4$ (spectre A_{NH_4}).

II) **Sélénito-uranates de lithium.** — Les courbes expérimentales représentent les variations de la conductibilité électrique des mélanges $(NO_3)_2UO_2 + SeO_3Li_2$ (fig. 11) montrent un point singulier correspondant à peu près à la formation du disélénito-mono-uranate dilithique : $UO_2(SeO_3)_2Li_2$.

Cependant les sels de lithium s'hydrolysent facilement mais on ne peut utiliser des concentrations plus fortes pour ces mélanges car on obtient alors un produit gélatineux difficile à séparer de la liqueur mère.

Ce disélénito-mono-uranate dilithique a aussi été préparé par action de $(NO_3)_2UO_2$ sur SeO_3Li_2 en grand excès (dans la proportion de 1 à 4 environ). Si l'on met en contact SeO_3UO_2 et une solution de SeO_3Li_2 assez concentrée, il y a transformation du sélénite d'uranyle et l'analyse

de la partie solide montre la formation de $UO_2(SeO_3)_2Li_2$ (spectre A_{Li}).

Comme dans la préparation des composés de sodium, il s'en dissout une certaine proportion avec formation d'un sélénito-uranate de lithium soluble, la solution ayant une coloration jaune.

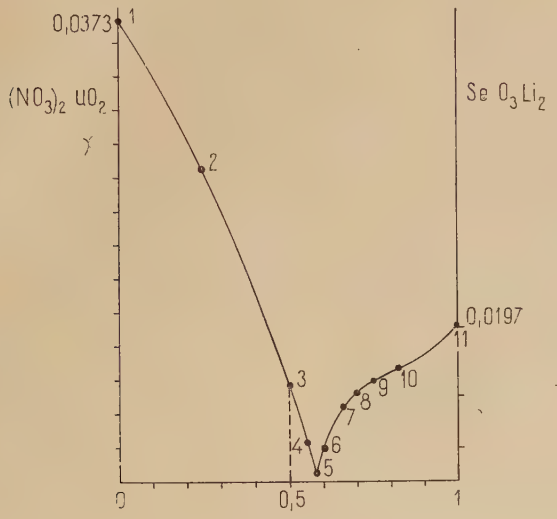


Fig. 11*a*.

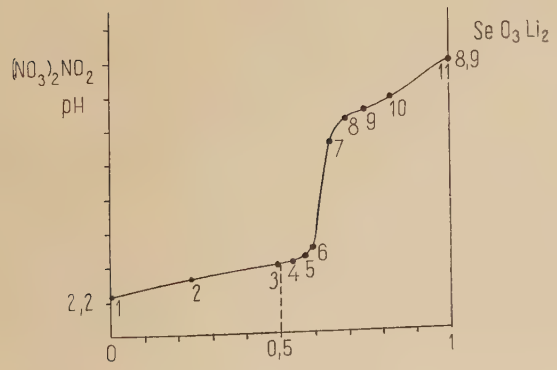


Fig. 11*b*.

La composition de cette solution pour différentes préparations après précipitation spontanée de $UO_2(SeO_3)_2Li_2$ dépend de la concentration de SeO_3Li_2 dans la solution.

Concentration de SeO_3Li_2	U/Se/Li
0,798 mol/litre	1/6,3/12
1,51 mol/litre	1/6,88 *(a)*

(a) Li non dosé.

En remplaçant le lithium par le sodium, nous avons observé des compositions différentes :

Concentration de SeO_3Na_2	U/Se/Na
1,11 mol/litre	1/11/17
0,95 mol/litre	1/25/45
0,925 mol/litre	1/18/30
0,782 mol/litre	1/23 *(b)*
0,68 mol/litre	1/17,8 *(b)*

(b) Na non dosé.

Le sel de Li est donc plus soluble que celui de Na, la dissolution de SeO_3UO_2 étant plus lente il est plus difficile de distinguer « dissolution » et précipitation de $UO_2(SeO_3)_2Li_2$. Les solutions jaunes obtenues laissent déposer après un temps assez long une faible quantité de $UO_2(SeO_3)_2Li_2$. De telles solutions précipitent, par addition de chlorure d'ammonium, un disélénito-mono-uranate diammonique $UO_2(SeO_3)_2(NH_4)_2$ et par addition de chlorure de lithium ou de sodium le composé précédent $UO_2(SeO_3)_2Li_2$. Les solutions jaunes précipitent en acidifiant par NO_3H 0,5 M à partir de pH = 7,7 environ. Puis à pH = 3 il y a formation de disélénito-mono-uranate acide qui se forme aussi dans la réaction de double décomposition $(NO_3)_2UO_2 + SeO_2HLi$ étudiée par des mesures de conductivité et de pH (fig. 12).

Comme dans les dérivés du sodium il y a tout d'abord formation presque totale de SeO_3UO_2 puis transformation progressive en disélénito-mono-uranate acide jusqu'au mélange 9. Le produit précipité dans ce mélange 9 a en effet un spectre identique à celui obtenu précédemment et dont la composition donnée par l'analyse permet d'écrire la formule $UO_2(SeO_3)_2LiH$. Avant ce point le pH de la solution est trop acide et il y a décomposition du disélénito-mono-uranate acide.

La réaction de formation est la suivante :

$$(NO_3)_2UO_2 + 3SeO_3HLi \rightarrow 2NO_3Li + SeO_3H_2 + UO_2(SeO_3)_2LiH.$$

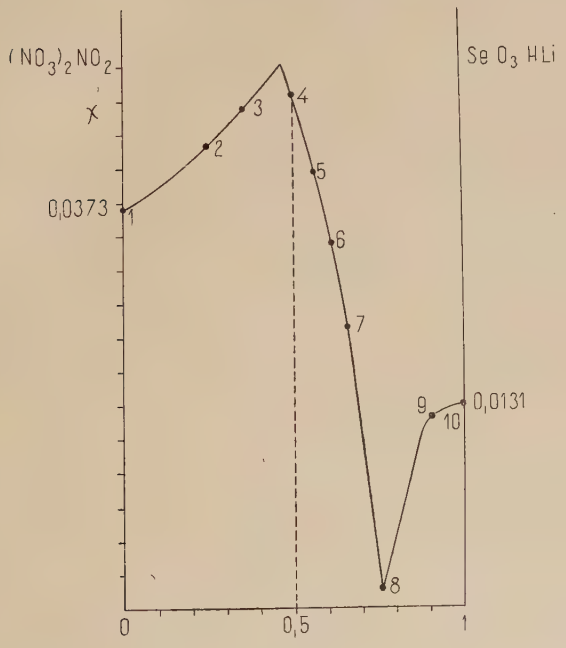


Fig. 12*a*.

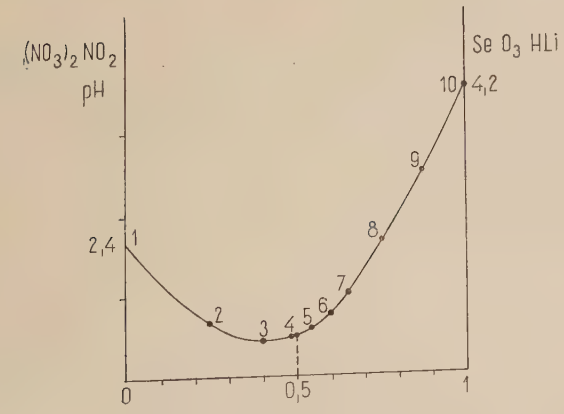


Fig. 12*b*.

III) **Sélénito-uranates de magnésium.** — Seul le sélénite acide de magnésium est soluble. Une étude semblable aux précédentes pour les mélanges $(NO_3)_2UO_2 + (SeO_3H)_2Mg$ montre un point singulier sur les courbes représentatives dont les proportions stœchiométriques correspondent à la formation d'un sélénito-uranate acide de magnésium (fig. 13) :

$$2(NO_3)_2UO_2 + 3(SeO_3H)_2Mg \rightarrow [UO_2(SeO_3)_2H]_2Mg + 2(NO_3)_2Mg + 2SeO_3H_2.$$

B) **Préparations par voie sèche.** — Si on chauffe le diuranate de potassium $U_2O_7K_2$ en présence de SeO_2 en excès dans un tube scellé vers 600°, après avoir éliminé l'excès de SeO_2 par chauffage à l'air à 300°, on observe qu'il y a eu formation de $U_2O_4(SeO_3)_3K_2$ (spectre B_k).

Son existence est confirmée par l'étude de sa décomposition thermique qui se fait suivant deux paliers.

Entre 400° et 580° une perte de 11 p. 100 :

$$U_2O_4(SeO_3)_3K_2 \rightarrow U_2O_5(SeO_3)_2K_2 + SeO_2.$$

Puis entre 580° et 800° nous observons une perte double de 22,2 p. 100 :

$$U_2O_5(SeO_3)_2K_2 \rightarrow U_2O_7K_2 + 2SeO_2.$$

Nous mettons ainsi en évidence la formation intermédiaire du disélénito-diuranate dipotassique de formule : $U_2O_5(SeO_3)_2K_2$.

Les sélénito-uranates de lithium semblent se former plus difficilement par voie sèche. Si l'on chauffe en tube scellé un mélange composé dans la proportion d'une molécule d'oxyde uranique UO_3 pour une molécule de sélénite de lithium avec un grand excès d'anhydride sélénieux (pour favoriser la fusion) vers 400° pendant plusieurs jours, on obtient un produit ayant un spectre de rayons X très faible mais différent des constituants initiaux.

Ce composé est peu stable à la chaleur, en chassant à 300° l'anhydride sélénieux en excès il y a déjà décomposition et formation de sélénite d'uranyle. Pour éliminer l'excès de SeO_2 par dissolution, il est nécessaire de prendre un solvant autre que l'eau afin d'éviter l'hydrolyse. L'alcool décompose assez rapidement le produit. Nous avons utilisé le dioxanne qui permet de dissoudre le SeO_2 qui n'a pas réagi avant que le composé ne soit réduit.

Nous obtenons alors un spectre de rayons X bien défini pour ce produit, il est celui de $UO_2(SeO_3)_2Li_2$. Son analyse nous donne la proportion $SeO_2/UO_3 = 2$.

Le spectre de rayons X du produit obtenu à partir du mélange composé de deux molécules d'oxyde uranique pour une molécule de sélénite de lithium et d'un excès de SeO_2 éliminé, après réaction, par le dioxanne est semblable au précédent mais possède en plus les raies de SeO_3UO_2. Il y a donc eu formation de $UO_2(SeO_3)_2Li_2$ et l'oxyde

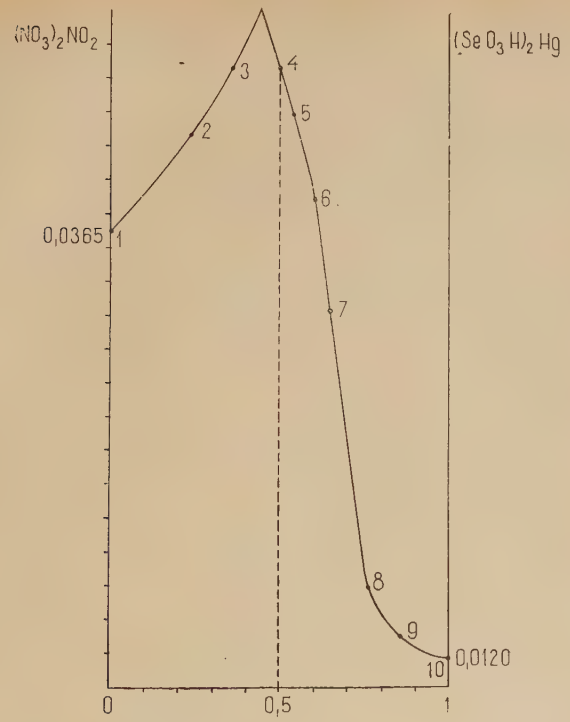


Fig. 13*a*.

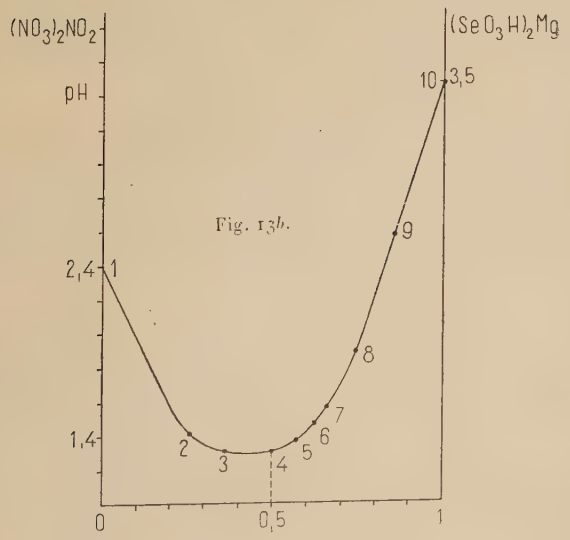


Fig. 13*b*.

uranique en excès a réagi avec SeO_2 pour former SeO_3UO_2. Dans le cas des composés du sodium, dans les mêmes conditions, il y avait formation de $U_2O_4(SeO_3)_3Na_2$.

L'uranate de lithium chauffé en tube scellé avec SeO_2 à une température plus élevée, soit 600°, repris par le dioxanne donne un produit dont le spectre de rayons X est semblable à celui décrit ci-dessus.

Les essais de préparation par voie sèche de sélénito-uranates de magnésium ont été infructueux. Des mélanges en différentes proportions d'oxyde uranique, de sélénite de magnésium et d'anhydride sélénieux, chauffés en tube scellé et repris par le dioxanne, donnent les spectres des sélénites d'uranyle. Les sélénites de baryum et de calcium ne réagissent pas.

CHAPITRE VI

Préparations des matières premières.

L'oxyde uranique UO_3 est obtenu par chauffage vers 300° de UO_4, $2H_2O$, précipité par l'eau oxygénée d'une solution d'un sel d'uranyle à un *p*H voisin de 1. Le nitrate utilisé est un produit R. P.

L'acide sélénieux est un diacide et donne deux séries de sels. En neutralisant la première fonction acide par la soude en concentrant la solution, on obtient SeO_3NaH cristallisé. Si l'on ajoute deux molécules de soude pour une de SeO_3H_2, la solution concentrée cristallise dans l'air sec pour donner SeO_3Na_2 anhydre.

La neutralisation par la lithine donne d'une façon semblable le sélénite neutre de lithium : SeO_3Li_2, H_2O déshydraté à 100°.

Alors que les sélénites alcalins sont solubles, ceux de métaux bivalents sont insolubles. Cependant on obtient en solution un sélénite acide de magnésium $(SeO_3H)_2Mg$ par addition de 1 molécule de MgO pour 2 molécules de SeO_3H_2. Le sélénite neutre de magnésium insoluble SeO_3Mg hexahydraté, est préparé par déplacement du Na d'une solution de SeO_3Na_2 par le magnésium d'une solution assez concentrée de SO_4Mg.

D'une façon semblable nous avons préparé du sélénite de baryum. Le sélénite acide cristallise par évaporation d'une solution contenant 1 molécule de BaO et 2 molécules de SeO_2. Cependant $(SeO_3H)_2Ba$ est peu soluble dans l'eau froide. L'anhydride sélénieux utilisé est à l'état sublimé.

Le diuranate de sodium $U_2O_7Na_2$ est précipité dans la neutralisation de 1 molécule de nitrate d'uranyle sur la soude mais il est facilement décomposé par l'eau en donnant le diuranate. C'est pourquoi UO_4Na_2 a

été préparé par voie sèche en chauffant $U_2O_7Na_2$ en présence d'un excès de carbonate de sodium qui est ensuite chassé vers 1 200°. Le monouranate de lithium UO_4Li_2 est obtenu par chauffage direct d'oxyde uranique et de carbonate de lithium (7), la réaction se fait à partir de 500°, on chasse CO_3Li_2 à 1 500° pendant 15 jours environ.

Méthodes d'analyses chimiques utilisées. — L'analyse des produits comporte la détermination du sélénium, de l'uranium et des métaux associés.

Les sélénites, réduits par l'anhydride sulfureux en milieu ClH 9N, laissent déposer le sélénium sous forme d'élément qui est filtré sur verre fritté n° 4, séché à 120° et pesé.

L'uranium se dose facilement sous forme de U_3O_8 en calcinant à 800° un précipité de diuranate d'ammonium obtenu par action de NH_4OH sur la solution du sel d'uranyle préalablement additionné de nitrate d'ammonium et de quelques gouttes d'acide nitrique et portée à l'ébullition.

Un photomètre à flamme donne directement la concentration du sodium et du potassium contenu dans une solution où le Se et l'uranium ont été éliminés.

La méthode gravimétrique donne pour le lithium une plus grande précision. Après séparation des autres éléments, le lithium est transformé à l'état de sulfate, calciné légèrement et pesé sous cette forme.

Le magnésium est pesé à l'état de $P_2O_7Mg_2$ précipité à chaud par l'ammoniaque d'une solution d'un de ses sels en présence de chlorure et de phosphate d'ammonium.

Pour les sels de baryum, le produit est dissous dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique puis le baryum est précipité par SO_4H_2 à l'état de sulfate. Le sélénium est alors dosé dans la solution comme précédemment.

Spectres de rayons X. — D'après les diagrammes de rayons X de ces composés nous avons pu calculer les distances réticulaires exprimées en angströms dont nous donnons ici les principales.

Les intensités relatives sont représentées par les notations suivantes : FF, F, m, f, désignant respectivement des intensités très fortes, fortes, moyennes et faibles.

Sélénite d'uranyle SeO_3UO_2 (spectre 1) :

5,46 F — 4,74 F — 4,28 F — 3,89 f — 3,54 FF — 3,47 m — 3,26 F — 3,15 FF — 2,78 F — 2,70 f — 2,67 F — 2,34 F — 2,32 F — 2,14 F — 2,13 F — 2,04 F — 2,03 F — 2,01 f — 1,94 F — 1,93 m — 1,89 F — 1,86 m — 1,79 F — 1,77 f — 1,65 m — 1,62 f — 1,61 f — 1,57 F — 1,54 f — 1,53 m — 1,50 F — 1,46 F — 1,42 m — 1,36 m — 1,35 f — 1,34 F — 1,21 F.

(7) Moerle, Diplôme d'études supérieures, 1957.

Sélénite acide d'uranyle $2SeO_2, UO_3, 2H_2O$ (spectre 2) :

5,45 m — 5,32 F — 5,15 f — 4,71 f — 3,54 f — 3,34 f — 3,08 m — 2,96 f — 2,91 m — 2,80 f — 2,64 m — 2,12 m.

Pyrosélénite d'uranyle $Se_2O_5UO_2$ (spectre 3) :

6,28 F — 5,18 F — 4,93 f — 4,66 FF — 4,44 F — 3,86 F — 3,46 F — 3,36 F — 3,18 m — 2,99 F — 2,82 FF — 2,58 m — 2,50 F — 2,43 F — 2,37 m — 2,24 f — 2,10 m — 2,07 F — 1,97 m — 1,95 F — 1,92 m — 1,90 F — 1,81 F — 1,76 F — 1,74 m — 1,70 m — 1,57 f — 1,49 f — 1,48 m — 1,30 f.

$U_3O_8(SeO_3)_2H_2$ (spectre 4) :

9,02 m — 8,16 F — 8,03 f — 5,77 F — 4,65 f — 4,37 f — 4,22 m — 4,13 f — 4,03 f — 3,67 f — 3,55 F — 3,52 m — 3,41 m — 3,29 F — 3,23 m — 3,21 m — 3,13 F — 2,96 m — 2,92 F — 2,76 m — 2,67 f — 2,34 f — 2,13 m — 2,08 m — 2,05 f — 1,99 f — 1,93 f — 1,84 m — 1,80 f — 1,77 f — 1,75 f — 1,74 f — 1,56 f — 1,45 f.

Disélénito-mono-uranate disodique $UO_2(SeO_3)_2Na_2$ (spectre A_{Na}) :

12,62 F — 10,27 F — 8,04 m — 6,29 F — 5,87 m — 5,64 m — 5,11 m — 4,82 F — 4,57 m — 4,48 F — 4,11 f — 4,02 m — 3,89 f — 3,82 F — 3,54 m — 3,49 m — 3,40 F — 3,32 m — 3,18 F — 3,15 f — 3,13 f — 3,08 F — 2,99 F — 2,93 f — 2,91 f — 2,83 f — 2,72 f — 2,70 f — 2,66 m — 2,59 m — 2,55 f — 2,27 F — 2,08 m — 2,05 f — 2,00 m — 1,99 f — 1,86 f — 1,80 f — 1,74 f — 1,66 m — 1,62 f — 1,59 f — 1,56 f.

Trisélénito-diuranate disodique $U_2O_4(SeO_3)_3Na_2$ (spectre B_{Na}) :

8,95 f — 7,17 m — 5,60 f — 5,34 m — 5,24 F — 4,98 m — 4,90 f — 4,69 m — 4,42 m — 4,35 f — 3,62 f — 3,55 m — 3,47 f — 3,41 F — 3,36 m — 3,30 m — 3,26 m — 3,24 m — 3,16 F — 3,00 F — 2,94 F — 2,91 f — 2,78 f — 2,77 f — 2,71 f — 2,69 f — 2,61 m — 2,51 f — 2,21 f — 2,14 F — 1,89 m — 1,75 f.

Disélénito-diuranate disodique $U_2O_5(SeO_3)_2Na_2$ (spectre C_{Na}).

7,37 f — 6,12 m — 5,93 F — 5,40 F — 4,87 m — 3,64 m — 3,53 f — 3,39 F — 3,33 F — 3,21 F — 3,09 F — 2,99 m — 2,89 F — 2,75 f — 2,72 f — 2,12 f — 2,08 f — 2,04 m — 1,98 F — 1,92 f — 1,88 f — 1,79 f.

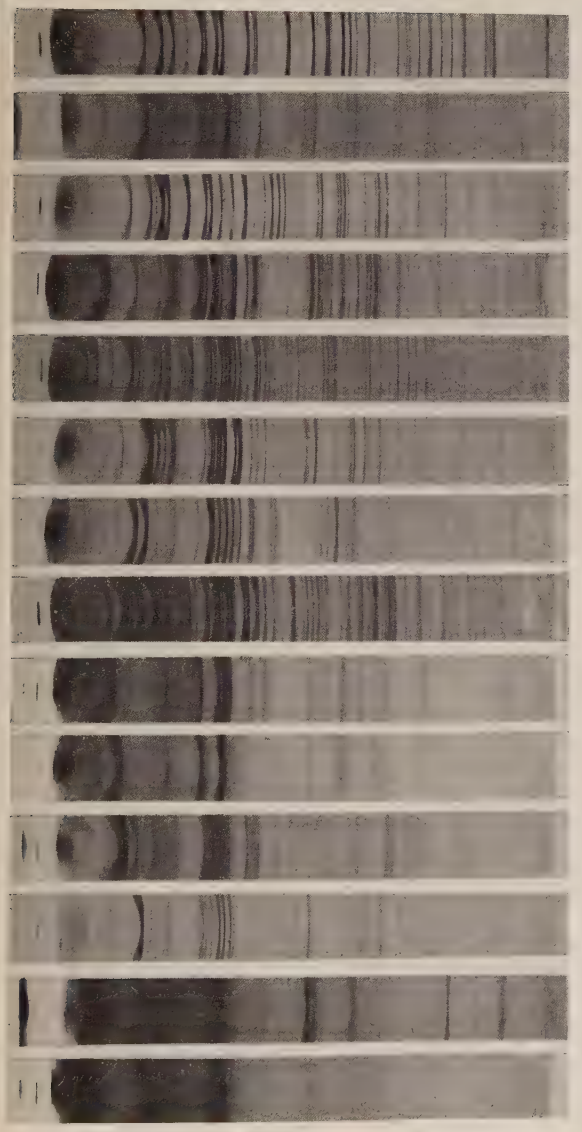
Disélénito-mono-uranate mono-sodique acide $UO_2(SeO_3)_2NaH$ (spectre D_{Na}) :

9,79 f — 8,14 F — 7,93 m — 6,84 F — 6,35 m — 6,09 F — 5,69 F — 5,51 f — 5,45 f — 4,82 F — 4,78 f — 4,44 F — 4,00 f — 3,79 m — 3,64 f — 3,42 F — 3,37 f — 3,25 m — 3,18 F — 3,05 F — 2,98 m — 2,93 f — 2,81 F — 2,77 f — 2,75 m — 2,64 f — 2,56 m — 2,47 m — 2,27 F — 2,17 f — 2,13 f — 2,09 f — 1,84 f — 1,82 f — 1,76 f — 1,69 f — 1,63 f — 1,57 f.

$UO_2(SeO_3)_2Li_2$ (spectre A_{Li}) :

8,71 m — 7,61 F — 4,45 m — 3,51 F — 3,18 F — 3,08 F — 3,00 m — 1,92 f — 1,70 f.

Planche I



1 – SeO_3UO_2

2 – $2SeO_2,UO_3,2H_2O$

3 – $Se_2O_5UO_2$

4 – $U_3O_8(SeO_3)_2H_2$

A_{Na} – $UO_2(SeO_3)_2Na_2$

B_{Na} – $U_2O_4(SeO_3)_3Na_2$

C_{Na} – $U_2O_5(SeO_3)_2Na_2$

D_{Na} – $UO_2(SeO_3)_2NaH$

A_{Li} – $UO_2(SeO_3)_2Li_2$

A_k – $UO_2(SeO_3)_2K_2$

A_{NH_4} – $UO_2(SeO_3)_2(NH_4)_2$

B_k – $U_2O_4(SeO_3)_3K_2$

D_{Li} – $UO_2(SeO_3)_2LiH$

D_{Mg} – $[UO_2(SeO_3)_2H]_2Mg$

Masson et Cie, Éditeurs

$UO_2(SeO_3)_2K_2$ (spectre A_k) :

9,12 f — 7,05 F — 4,45 f — 3,53 F — 3,14 F — 2,17 f — 1,94 f — 1,75 f — 1,70 f.

$UO_2(SeO_3)_2(NH_4)_2$ (spectre A_{NH_4}) :

6,95 F — 6,57 F — 5,77 F — 5,21 f — 4,87 f — 3,46 m — 3,28 F — 3,20 m — 2,76 m — 2,62 f — 1,84 f — 1,69 f — 1,67 f.

$U_2O_4(SeO_3)_3K_2$ (spectre B_k) :

7,50 f — 5,29 f — 5,44 F — 5,03 m — 4,72 f — 4,51 m — 4,36 m — 3,53 m — 3,48 m — 3,41 m — 3,36 f — 3,31 m — 3,26 f — 3,16 F — 3,08 F — 2,99 F — 2,94 m — 2,70 f — 2,62 m — 2,53 f — 2,47 f — 2,39 f — 2,34 f — 2,25 f — 2,22 f — 2,15 m — 1,99 f — 1,72 f.

$UO_2(SeO_3)_2LiH$ (spectre D_{Li}) :

10,28 F — 5,41 m — 3,29 f — 3,12 F — 2,15 F — 2,13 F — 2,093 f — 1,85 f — 1,45 m — 1,30 f.

$[UO_2(SeO_3)_2H]_2Mg$ (spectre D_{Mg}) :

10,24 F — 5,41 m — 3,29 f — 3,12 m.

CONCLUSIONS

Les réactions de synthèse à partir de UO_3 et de SeO_2 nous ont permis d'obtenir par voie sèche un sélénite neutre d'uranyle et plus difficilement par voie humide un sélénite acide car celui-ci s'hydrolyse facilement pour donner $U_3O_8(SeO_3)_2H_2$.

Les préparations indiquées à partir de réactions de double décomposition ne nous ont donné des sélénites purs que si le composé sélénié ajouté au sel d'uranyle est de l'acide sélénieux.

Lorsque l'on emploie un sélénite soluble, l'étude de ces réactions nous a permis de mettre en évidence plusieurs sélénito-uranates. Cependant le mode de préparation le plus simple est une réaction d'addition entre le sélénite neutre d'uranyle et le sélénite de sodium pour obtenir le disélénito-mono-uranate disodique $UO_2(SeO_3)_2Na_2$ et le sélénite acide de sodium pour avoir le disélénito-diuranate monosodique acide $UO_2(SeO_3)_2NaH$.

Ils ne peuvent être préparés qu'en présence de sélénite de sodium pour éviter l'hydrolyse.

Les réactions de synthèse par voie sèche à partir d'un mélange de UO_3, SeO_3Na_2 et d'un excès de SeO_2 ne sont pas complètes mais nous observons la formation partielle de $UO_2(SeO_3)_2Na_2$ ou du trisélé-

nito-diuranate disodique $U_2O_4(SeO_3)_3Na_2$ suivant les proportions initiales.

Ces composés ont été obtenus à l'état pur par voie sèche à partir de l'uranate et du diuranate de sodium en présence de SeO_2 en excès. La décomposition thermique de $U_2O_4(SeO_3)_3Na_2$ met en évidence la formation intermédiaire du disélénito-diuranate disodique $U_2O_5(SeO_3)_2Na_2$.

Les méthodes de préparations par voie humide sont applicables aux métaux ayant un sélénite soluble. Nous avons obtenu ainsi les sels de lithium $UO_2(SeO_3)_2Li_2$ et $UO_2(SeO_3)_2LiH$, le sel de potassium $UO_2(SeO_3)_2K_2$, le sel d'ammonium $UO_2(SeO_3)_2(NH_4)_2$ et le sel de magnésium $[UO_2(SeO_3)_2H]_2Mg$.

Par voie sèche $U_2O_4(SeO_3)_3K_2$ est obtenu à l'état pur à partir de diuranate de potassium et $UO_2(SeO_3)_2Li_2$ à partir de l'uranate de lithium. Le mélange $UO_3 + SeO_3Li_2$ chauffé en présence de SeO_2, dont l'excès est éliminé ensuite par le dioxanne, nous a donné ce même disélénito-mono-uranate dilithique quel que soit le rapport Li/U.

Tous les sélénito-uranates préparés s'hydrolysent en donnant $U_3O_8(SeO_3)_2H_2$.

L'étude thermogravimétrique de ces nouveaux composés nous a permis de préciser leur composition et les spectres de rayons X de les caractériser.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3379, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4025. — 1-1960.

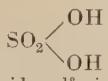
ÉTUDE SUR LA THERMOLYSE DE DIVERS AMIDOSULFONATES MÉTALLIQUES (*)

Par Michel CAPESTAN

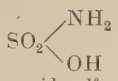
INTRODUCTION

I

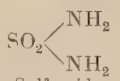
L'acide amidosulfonique — encore appelé acide aminosulfonique ou sulfamique — NH_2-SO_3H est généralement considéré comme la monoamide de l'acide sulfurique, la diamide étant la sulfamide :



Acide sulfurique



Acide amidosulfonique



Sulfamide

Cette conception s'appuie sur les méthodes de préparation de l'acide amidosulfonique et rend bien compte de ses propriétés chimiques : action sur les amines, formation de sels avec les hydroxydes en solution aqueuse. Il faut, toutefois, signaler que les spectres Raman et infrarouge de l'acide amidosulfonique ont conduit divers auteurs (1) (2 à lui attribuer la structure d'un composé d'addition de NH_3 sur SO_3 :

$$NH_3 \rightarrow SO_3.$$

La seule propriété chimique qui semble appuyer cette opinion est l'hydratation facile de l'acide amidosulfonique en solution aqueuse chaude. Ce fait semble montrer, en effet, la faiblesse relative de la liaison N — S.

On peut aussi rapprocher l'acide amidosulfonique des composés qui résultent de substitutions successives d'un radical sulfonyle $-SO_3H$ aux atomes d'hydrogène de l'ammoniac :

NH_3	NH_2-SO_3H	$NH(SO_3H)_2$	$N(SO_3H)_3$
Ammoniac	Acide amidosulfonique	Acide imidodisulfonique	Acide nitrilotrisulfonique

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 5 mai 1959 devant la Commission d'examen.

Les deux derniers corps sont inconnus à l'état libre mais on en a préparé des dérivés métalliques qui sont des sels.

L'acide amidosulfonique est un solide blanc, cristallisé, non hygroscopique, de densité 2,13 à 25°, fondant à 205° avec décomposition commençante. Il est soluble dans l'eau — 18,8 g pour 100 g de solvant à 25° — dans la formamide et, à un moindre degré, dans le méthanol.

Les premiers travaux sur les composés aminés de l'anhydride sulfurique remontent au milieu du siècle dernier. Rose (3) s'occupa le premier de cette question et découvrit, sans en déterminer la nature, l'amidosulfonate et l'imidodisulfonate d'ammonium dans les produits de réaction de l'anhydride sulfurique et de l'ammoniac. Jacquelain (4), puis Woronin (5) reprirent les expériences de Rose mais ne parvinrent pas, eux non plus, à des conclusions définitives. C'est finalement Berglung (6) en 1876 qui établit la nature de ces composés et qui, le premier, prépara l'acide amidosulfonique. Deux ans plus tard, le même Berglung (7) consacra un important mémoire à la préparation des amidosulfonates. Plus tard (1896), Divers et Haga (8) ont préparé et étudié de nouveau les amidosulfonates.

L'acide amidosulfonique est un monoacide fort. Le pH de ses solutions aqueuses se situe entre celui de la première acidité de PO_4H_3 et celui de NO_3H ou ClH. Pour des solutions 0,1 N par exemple, le pH de NH_2SO_3H est : 1,24 alors que celui de PO_4H_3 est : 1,57 et celui de ClH : 1,1. On prépare donc facilement les amidosulfonates par action d'une solution aqueuse d'acide amidosulfonique sur le métal, son oxyde, son hydroxyde ou son carbonate. On peut aussi utiliser la double décomposition entre l'amidosulfonate de baryum et le sulfate du métal.

Les amidosulfonates sont, en général, plus solubles que l'acide lui-même et plus solubles que les sels usuels du même métal, chlorure, nitrate et sulfate notamment. Les solutions aqueuses de l'acide et celles de ses sels sont stables mais subissent une hydrolyse particulière par ébullition prolongée. Cette hydrolyse est fortement accélérée en milieu acide. Elle revient à une fixation d'eau sur l'anion amidosulfonique qui se trouve alors transformé en anion sulfate et cation ammonium :

$$NH_2.SO_3^- + H_2O \rightarrow SO_4^= + NH_4^+.$$

La proximité du groupe sulfonyle — SO_3H dans la molécule donne aux atomes d'hydrogène du groupe amide une certaine mobilité qui permet, dans certaines conditions, leur substitution par des atomes de métaux. Berglung (7), Divers et Haga (8) puis Hofmann (9), G. Schroeter (11) et Mme Lecuir (10) signalent des composés où l'argent, le mercure II ou l'or III sont liés à l'azote.

En 1939, Butler et Audrieth (12) montrent que, dans l'ammoniac liquide, l'amidosulfonate d'ammonium se comporte comme un diacide et réagit avec une solution de sodium dans le même solvant pour donner un produit blanc insoluble — alors que $NH_2.SO_3Na$ est soluble —

de formule $NaNH.SO_3Na$. Un brevet pris par Holt (13) pour la Compagnie Du Pont de Nemours l'année suivante signale des composés analogues pour Li, K, Rb et Cs.

Ces dernières années, l'acide amidosulfonique est devenu un produit industriel. On le prépare selon trois procédés principaux :

— Action de l'oléum sur l'urée.

— Réaction en phase gazeuse entre SO_3 et NH_3 suivie d'hydrolyse des produits formés en milieu acide sulfurique concentré.

— Réaction entre SO_2 et NH_3 à 300° et sous 35 kg de pression.

Voici les principales applications techniques de l'acide amidosulfonique et de ses sels :

— Ignifugation des papiers et tissus par l'amidosulfonate d'ammonium.

— Désherbage par l'amidosulfonate d'ammonium.

— Adoucissement du papier par les amidosulfonates d'amines.

— Décapage des métaux par l'acide.

— Formation de dépôts électrolytiques de Fe, Co, Ni, Rh, Cu, Ag, Zn, Cd.

— Séparation électrolytique de Ni et Co.

— Imprégnation des papiers à cigarettes par l'amidosulfonate d'ammonium pour éviter la production de carbures cancérigènes lors de leur combustion.

II

Malgré un nombre important de travaux consacrés aux amidosulfonates, on connaissait très peu de choses sur leur thermolyse. Berglung (7) donne les résultats suivants :

— Les amidosulfonates alcalins, chauffés vers 160° donnent l'imidodisulfonate par perte d'ammoniac :

$$2NH_2.SO_3M \rightarrow NH(SO_3M)_2 + NH_3.$$

— Les amidosulfonates hydratés fournissent le sulfate dès 100°.

— L'amidosulfonate de baryum est stable jusqu'à plus de 200°.

Divers et Haga (8), pour leur part, disent que :

— Les amidosulfonates d'ammonium et de potassium, chauffés avec précaution, donnent les imidodisulfonates correspondants.

— L'amidosulfonate de baryum donne, dans les mêmes conditions, « les 2/3 d'imidodisulfonate d'ammonium normal et un sublimé orange de sulfure d'azote ».

— L'amidosulfonate d'argent donne d'abord « l'imidodisulfonate basique d'argent et d'ammonium » : $NH_4N(SO_3Ag)_2$ qui perd ensuite de l'ammoniac pour donner l'imidodisulfonate.

Enfin, un brevet de la Consolitaded Mining and Smelting Co. (14) signale qu'à 400° l'amidosulfonate d'ammonium se décompose rapidement selon :

$$4NH_2.SO_3NH_4 \rightarrow 3(NH_4)_2SO_4 + S + N_2.$$

La plupart de ces conclusions ne peuvent être considérées comme sûres, car elles reposent presque toujours sur des travaux plus ou moins qualitatifs. Nous établirons plus loin que certaines d'entre elles sont effectivement erronées. Nos connaissances sur la thermolyse des amidosulfonates étaient vraiment très incertaines et fragmentaires quand notre travail a commencé. C'est ce qui nous a amené à entreprendre une étude d'ensemble de cette thermolyse.

Préparation des amidosulfonates. — Tous les amidosulfonates considérés ici ont été préparés par nos soins à partir d'acide amidosulfonique commercial titrant plus de 97 p. 100 NH_2SO_3H. Certains amidosulfonates — celui d'uranyle par exemple — n'avaient pas été repréparés depuis Berglung. Nous avons, de plus, préparé les amidosulfonates de quelques lanthanides — Ce, La, Nd, Sm — inconnus jusqu'alors. On utilise pour cela l'action d'une solution aqueuse d'acide sur les oxydes La_2O_3, Nd_2O_3 et Sm_2O_3 suivie d'une évaporation de la solution aqueuse d'amidosulfonate ainsi obtenue à 60°. L'amidosulfonate de cérium a été obtenu par double décomposition entre le sulfate de cérium III et l'amidosulfonate de baryum. Le sulfate de cérium III était préparé de la manière suivante : dissolution de CeO_2 dans NO_3H concentré additionné d'eau oxygénée ; de la solution de nitrate de cérium III ainsi obtenue, on précipitait le sulfate, peu soluble, par addition d'acide sulfurique.

Les amidosulfonates de La, Ce, Nd et Sm sont très solubles dans l'eau ; les solutions restent d'ailleurs facilement sursaturées. Cette propriété se rencontre pour d'autres amidosulfonates, ceux des métaux alcalins et d'uranyle particulièrement. On obtient des solutions présentant une grande viscosité. L'amidosulfonate de lanthane et celui de cérium sont blancs ; celui de samarium est légèrement jaune, celui de néodyme est fleur de pêcher. Tous sont bihydratés.

Dosages. — L'analyse des amidosulfonates est effectuée par gravimétrie du sulfate de baryum ou volumétrie de l'ammoniaque par la méthode de Kjeldahl après « hydrolyse » par ébullition prolongée en milieu chlorhydrique.

Pour doser les imidodisulfonates, on les hydrolyse par ébullition de 10 minutes en présence d'un volume connu d'acide chlorhydrique décinormal. On a dans ces conditions :

$$NH(SO_3M)_2 + HOH \rightarrow NH_2 - SO_3M + SO_4MH.$$

Il y a donc production d'un proton par molécule d'imidodisulfonate présente. On titre l'acidité totale par la soude décinormale. La différence avec l'acidité due à ClH ajouté, qui se retrouve en totalité, donne l'imidodisulfonate. L'amidosulfonate produit ne subit, dans ces conditions, qu'une hydrolyse limitée qui, d'ailleurs, ne change pas l'acidité du milieu :

$$NH_2 — SO_3^-M^+ + HOH \rightarrow M^+NH_4^+SO_4^=.$$

Les métaux sont dosés par les méthodes qui leur sont propres et que nous indiquerons au fur et à mesure.

Mode opératoire utilisé pour l'étude de la thermolyse. — L'allure de la décomposition thermique est indiquée par une courbe de thermobalance effectuée sur des prises d'essais de 250 mg à 1 g. Nous avons utilisé une thermobalance Adamel, système Chevenard, munie d'un four à réglage automatique et d'une cage d'enregistrement photographique. La montée en température linéaire couramment utilisée était de 150° par heure. Les sels étaient chauffés sous courant de gaz sec et en l'absence totale d'oxygène quand cela était nécessaire. Un chauffage isotherme permettait de préciser la position d'un palier quand celui-ci n'était pas assez net sur la courbe obtenue en température croissante.

Les produits obtenus aux différentes étapes de la thermolyse étaient identifiés par analyse chimique ou par leur spectre de rayons X. Les diagrammes étaient alors réalisés avec le montage de Seeman-Bohlin, en utilisant une chambre de diffraction à focalisation avec monochromateur à cristal courbé sur tube Beaudouin et anticathode de cuivre.

Remarques sur l'emploi de la méthode thermogravimétrique. — La méthode thermogravimétrique est des plus pratiques pour l'étude des réactions qui produisent des corps volatils ou qui fixent un gaz. Elle se montre particulièrement précieuse dans les études de thermolyse. Mais elle ne saurait être absolue et il importe de connaître ses limitations.

De par sa nature même, la méthode thermogravimétrique ne peut mettre en évidence les réactions qui s'effectuent entre solides sans variation de poids. Notre étude en donnera des exemples.

Les conditions opératoires, d'autre part peuvent influer sur la valeur et la précision des résultats obtenus.

Si l'on travaille sous courant de gaz inerte, les corps volatils formés par la réaction sont entraînés au fur et à mesure de leur production et on ne saurait atteindre un état d'équilibre. Pour déterminer, par exemple, la température d'équilibre de deux hydrates différents d'un même sel, il faudrait faire l'expérience sous tension de vapeur d'eau saturante à la température considérée, ce qui est difficile. Un exemple

de ce fait est fourni par la déshydratation de l'amidosulfonate de calcium tétrahydraté en amidosulfonate anhydre. King et Hooper (15) ont déterminé la température de l'équilibre :

$$Ca(NH_2 - SO_3)_2, 4H_2O \rightleftarrows Ca(NH_2 - SO_3)_2 + 4H_2O$$

et l'ont trouvée égale à 69°4 C. Or, sur notre courbe thermogravimétrique, nous voyons que le tétrahydrate perd du poids dès 40°. Nous avons, en effet, déplacé l'équilibre en travaillant sous courant de gaz sec.

La vitesse de l'échauffement a, par ailleurs, une importance primordiale. En effet, une décomposition en deux étapes successives :

$$A \text{ solide} \rightarrow B \text{ solide} + \text{gaz puis } B \text{ solide} \rightarrow C \text{ solide} + \text{gaz}$$

est bien marquée sur la courbe thermogravimétrique si la première réaction est terminée avant que la 2e ne débute. On observe alors un palier correspondant à l'existence du produit B pur. La perte de poids correspondant à la transformation de A en B est déterminée avec toute la précision fournie par l'appareil enregistreur ; mais cela nécessite une élévation de température suffisamment lente. Avec une augmentation de température trop rapide, la seconde réaction commence avant que la première ne soit terminée. Le produit B n'est alors marqué sur la courbe que par une inflexion ou un changement de pente plus ou moins nets et peut même passer inaperçu. D'autre part, l'ordonnée du point d'inflexion ne correspond plus que très approximativement au produit B. Pour s'assurer qu'aucun intermédiaire de thermolyse n'existe et pour déterminer avec précision la perte de poids correspondant à une réaction donnée, il y a intérêt à faire plusieurs expériences en utilisant des montées en température différentes ou bien à utiliser une chauffe isotherme à une température inférieure à celle correspondant au point d'inflexion observé.

Enfin, la masse même de l'échantillon soumis à la thermobalance doit être soigneusement choisie. Elle peut, en effet, perturber les phénomènes qui se succèdent. Si la perte de poids relative est petite, décomposition de l'amidosulfonate de thallium en imidodisulfonate par exemple : perte de poids p. 100 = 2,83, on serait tenté d'augmenter la masse de l'échantillon pour accroître la précision sur la perte de poids. Mais on risque alors d'avoir un chevauchement de deux phénomènes successifs comme avec une montée en température trop rapide.

Ces quelques considérations n'ôtent rien à l'intérêt de la méthode thermogravimétrique. Bien au contraire, elles permettent d'éviter certaines erreurs expérimentales qui pourraient fausser les résultats.

Le terme final de la thermolyse des amidosulfonates est toujours le sulfate correspondant, sauf dans le cas de l'amidosulfonate d'ammonium, le sulfate d'ammonium formé se décomposant en produits volatils dès

son apparition. Nous avons pu montrer que ce passage de l'amidosulfonate au sulfate s'effectue avec des mécanismes différents selon le métal considéré. Notre étude nous a permis de reconnaître trois types de thermolyse que nous étudierons successivement :

— Passage direct au sulfate.
— Passage au sulfate par l'intermédiaire de l'imidodisulfonate.
— Passage au sulfate par l'intermédiaire d'un ou plusieurs sulfates doubles d'ammonium et du métal ; ceci dans le cas de certains amidosulfonates hydratés.

Nous étudierons ensuite la thermolyse des amidosulfonates de K et Na substitués sur l'azote. Nous donnerons enfin, en addenda, quelques remarques concernant un produit secondaire de thermolyse des amidosulfonates, $NH_3 — SO_2$.

CHAPITRE PREMIER

Passage direct au sulfate.

Ce type de thermolyse est présenté par les amidosulfonates de baryum, zinc, cadmium, fer II et cobalt II.

Les amidosulfonates hydratés commencent par perdre leur eau de cristallisation en une ou deux étapes, laissant l'amidosulfonate anhydre. Celui-ci se décompose ensuite en sulfate.

La transformation de l'amidosulfonate anhydre en sulfate commence entre 265° et 350° selon le métal considéré. Elle est complète entre 405° et 460°. Les vitesses de décomposition varient peu d'un métal à l'autre comme on le voit sur les figures 1 et 2.

L'amidosulfonate de baryum (fig. 1), qui cristallise anhydre, commence à se décomposer à 265°. A 405° la décomposition est terminée : on a le sulfate.

L'amidosulfonate de zinc (fig. 1), préparé à 60°, est bihydraté. Il se déshydrate en une seule étape de 105° à 155°, laissant l'amidosulfonate anhydre qui se décompose ensuite en sulfate de 335° à 450°.

L'amidosulfonate de cadmium (fig. 1), bihydraté lui aussi, se déshydrate de 80° à 125°. L'amidosulfonate anhydre ainsi produit se décompose en sulfate de 335° à 440°.

L'amidosulfonate de fer II (fig. 2), préparé à l'abri de l'air et séché sous courant d'azote à 60°, contient entre 4 et 5 molécules d'eau. Il perd la moitié de son eau environ avant 110° donnant le bihydrate qui donne le sel anhydre de 160° à 195°. La thermolyse avec production de sulfate se produit seulement de 275° à 445°.

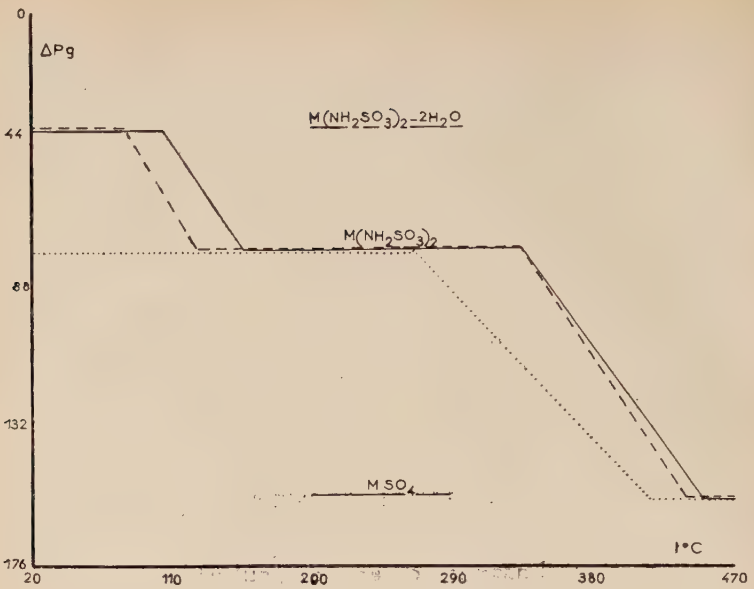


FIGURE I Thermolyse des amidosulfonates de Baryum ·····
de Zinc ——
de Cadmium — — —

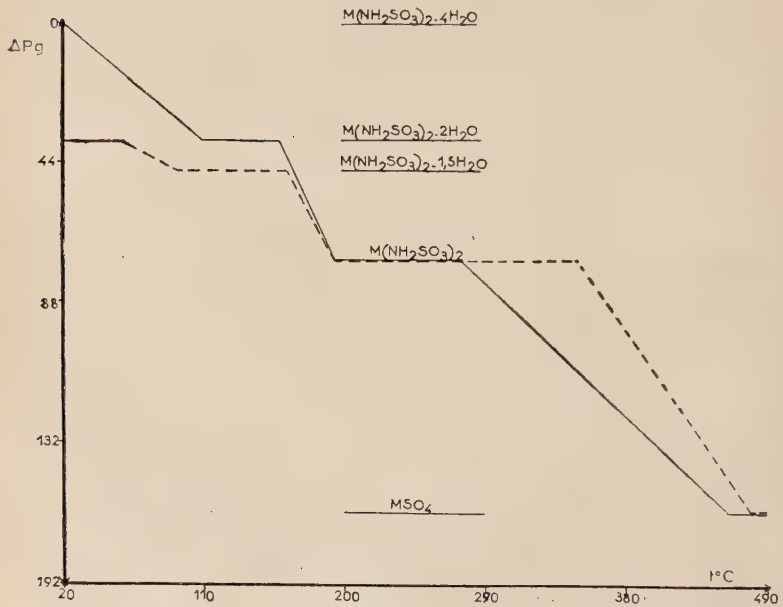


FIGURE II Thermolyse de l'amidosulfonate de fer: ——
Thermolyse de l'amidosulfonate de cobalt: — — —

L'amidosulfonate de cobalt (fig. 2), cristallisé à 60° à partir de sa solution aqueuse, est rose et bihydraté. De 60° à 95°, il perd le quart seulement de son eau donnant $Co(NH_2 - SO_3)_2$, $1{,}5H_2O$. Ce dernier se déshydrate totalement de 165° à 195°. L'amidosulfonate anhydre bleu qui en résulte passe au sulfate de 350° à 460°.

Pour tous ces amidosulfonates le processus de la thermolyse est le même. La décomposition en sulfate s'accompagne d'un dégagement gazeux ternaire : SO_2, NH_3 et N_2 qu'on peut représenter par :

$$6NH_2 - SO_3^- \rightarrow 3SO_4 = + 3SO_2 + 4NH_3 + N_2.$$

Les deux premiers de ces gaz peuvent ensuite réagir entre eux dans les parties froides du tube à réaction pour donner un solide cireux rouge-orangé. Divers et Haga (7) avaient, dès 1898, observé ce phénomène. Ils considéraient ce produit comme un sulfure d'azote. Nous reviendrons plus loin sur ce sujet.

CHAPITRE II

Passage au sulfate par l'intermédiaire de l'imidodisulfonate.

D'après notre travail, ce type de thermolyse est le plus commun. Nous l'avons observé pour les amidosulfonates de lithium, sodium, potassium, ammonium, magnésium, calcium, strontium, argent, cuivre, thallium et plomb.

Le passage par l'imidodisulfonate est plus ou moins marqué suivant le métal. Dans certains cas, amidosulfonate de potassium par exemple (fig. 3), la courbe de thermobalance présente un palier très net correspondant à l'imidodisulfonate. Dans d'autres cas, amidosulfonate de magnésium par exemple (fig. 4), l'imidodisulfonate, peu stable thermiquement, commence à se décomposer dès qu'il est formé. La courbe de thermobalance ne présente plus alors qu'une inflexion. Cette première étape de la thermolyse s'accompagne d'un dégagement gazeux simple : de l'ammoniac s'élimine :

$$2NH_2 - SO_3M \rightarrow NH(SO_3M)_2 + NH_3.$$

M étant un métal monovalent.

Divers et Haga (7) avaient envisagé une transposition à partir de l'amidosulfonate, précédant la perte d'ammoniac. Cette transposition revient au déplacement d'une molécule de NH_3 pour deux molécules

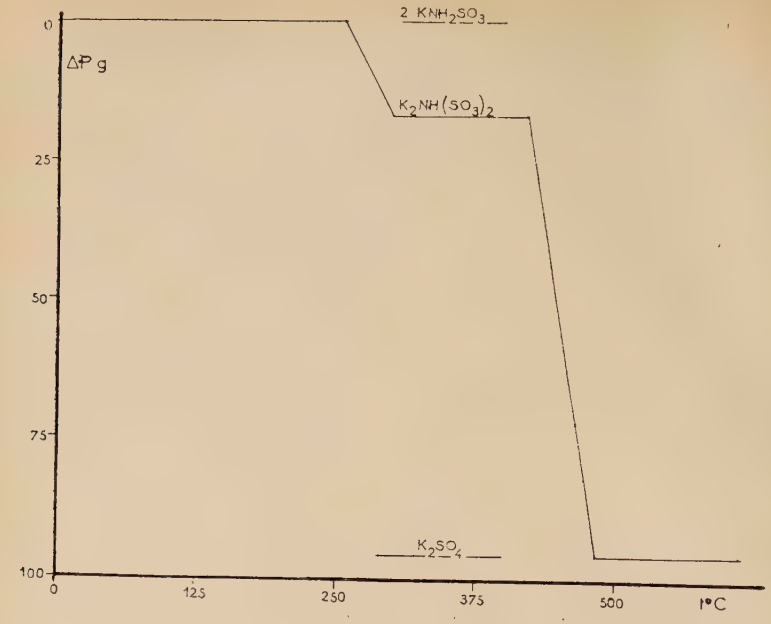


FIGURE III Thermolyse de l'amidosulfonate de Potassium

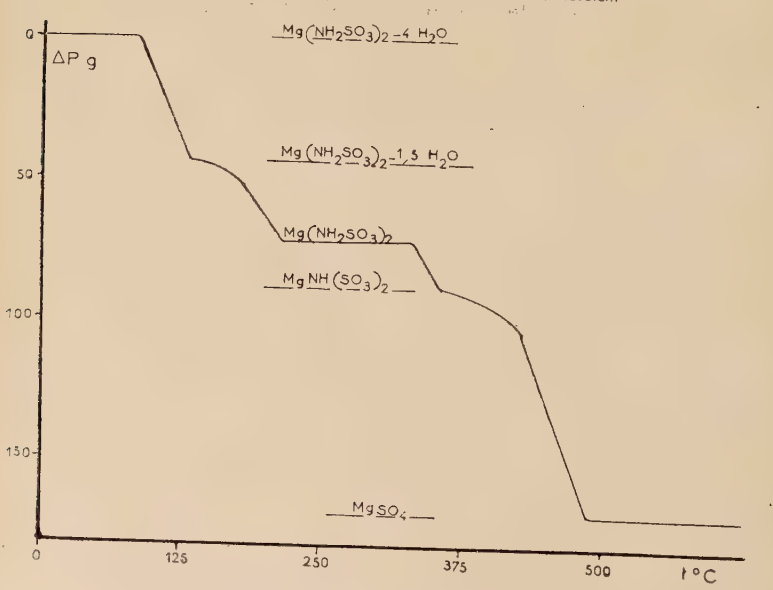


FIGURE IV Thermolyse de l'amidosulfonate de Magnésium

d'amidosulfonate, en formant un imidodisulfonate d'ammonium substitué sur l'azote :

$$2NH_2 — SO_3M \rightarrow NH_4N(SO_3M)_2.$$

Cette transposition se fait sans variation de poids, mais on peut facilement la détecter par dosage de l'azote comme ammoniac. L'imidosulfonate substitué sur l'azote dégage NH_3 par addition d'une solution de soude, alors que l'azote de l'amidosulfonate ne se manifeste pas dans ces conditions. Nous avons vérifié que cette réaction ne se produit pas dans la plupart des cas. L'amidosulfonate de potassium par exemple chauffé 3 heures à 230°, c'est-à-dire juste avant la température de transformation en imidodisulfonate, ne montre pas trace d'ammoniac à l'analyse :

Tr. p. 100 : NH_4, 0,12. — Calc. pour $NH_4N(SO_3K)_2$: NH_4, 6,67.

Par contre, en chauffant dans les mêmes conditions l'amidosulfonate d'argent, on constate que la moitié de l'azote est passé à l'état ammoniacal. Dans ce cas donc la production d'imidodisulfonate d'ammonium substitué sur l'azote précède la production d'imidodisulfonate normal.

De tous les amidosulfonates considérés ici, celui d'ammonium se décompose le plus facilement. Le passage à l'imidodisulfonate intervient en effet dès 170°, comme le signale Berglung (6). Mais pour tous les autres métaux, y compris les alcalins, cette décomposition ne commence pas avant 230° ou 250°.

A température plus élevée, l'imidodisulfonate se pyrolyse à son tour en laissant un résidu de sulfate. On retrouve le dégagement gazeux ternaire, mais les trois gaz y figurent dans un rapport moléculaire différent :

$$3NH(SO_3M)_2 \rightarrow 3SO_4M_2 + 3SO_2 + NH_3 + N_2.$$

Là encore le gaz sulfureux et l'ammoniac formés peuvent réagir dans les parties froides de l'appareil pour donner le composé cireux orangé. Cette seconde étape de la thermolyse se produit vers 300° ou 350°. Toutefois, l'imidodisulfonate de sodium et celui du potassium, plus stables, ne commencent guère à se décomposer avant 400°.

Il faut souligner que, dans le cas de l'amidosulfonate d'ammonium, la thermobalance ne met pas en évidence le passage au sulfate car ce dernier se dissocie au fur et à mesure de son apparition (fig. 5).

Tous les amidosulfonates, dont la thermolyse en sulfate passe par l'imidodisulfonate, cristallisent anhydres à 60° sauf ceux de magnésium, de calcium et de cuivre.

L'amidosulfonate de calcium, précipité de sa solution aqueuse concentrée par addition d'alcool et séché sous vide sur anhydride phospho-

rique, est tétrahydraté. Il se déshydrate en une seule étape de 40° à 220°, King et Hooper (15) ont étudié l'équilibre :

$$(NH_2 - SO_3)_2Ca,\ 4H_2O \rightleftarrows (NH_2 - SO_3)_2Ca + 4H_2O$$

en solution saturée, la température correspondant à cet équilibre est 69°4.

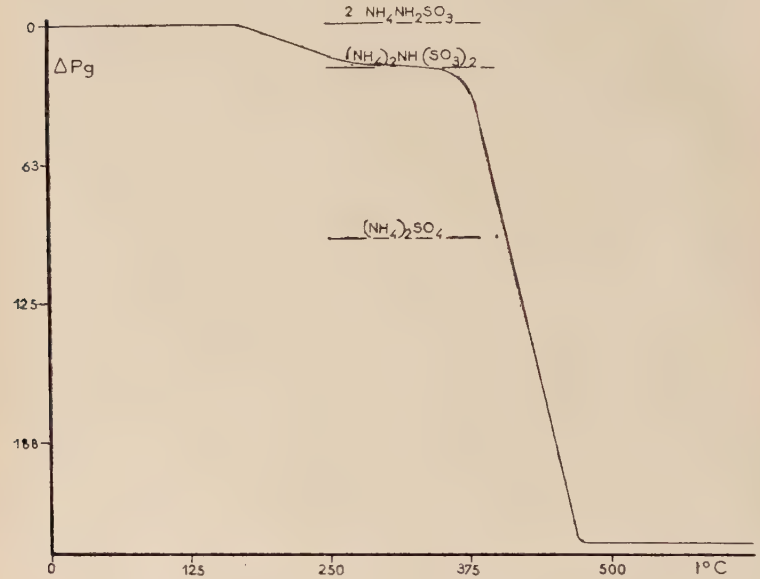


FIGURE V Thermolyse de l'amidosulfonate d'Ammonium

L'amidosulfonate de magnésium contient aussi 4 molécules d'eau. Il se déshydrate moins facilement et le fait en deux étapes : il perd rapidement 2,5 molécules d'eau de 80° à 135° et le reste plus lentement de 135° à 215°. Signalons que les amidosulfonates anhydres de Mg et Ca sont beaucoup moins solubles que leur tétrahydrates.

L'amidosulfonate de Cu II, enfin, cristallise avec deux molécules d'eau à 60°. C'est un sel bleu. De 70° à 80° il perd le quart de son eau donnant $Cu(NH_2SO_3)_2$, $1{,}5H_2O$ vert. Ce sel se déshydrate totalement entre 160° et 175° fournissant l'amidosulfonate anhydre légèrement jaune.

CHAPITRE III

Passage par l'intermédiaire d'un sulfate double d'ammonium et du métal.

Dans tous les cas examinés jusqu'ici, la thermolyse des amidosulfonates hydratés passe toujours par le stade amidosulfonate anhydre et les courbes thermogravimétriques montrent un palier correspondant à cet amidosulfonate anhydre.

Au contraire, dans le cas des amidosulfonates d'uranyle, de lanthane, de cérium, de néodyme, de samarium, de manganèse et de nickel que nous allons étudier maintenant, on observe un long palier qui correspond à un hydrate de l'amidosulfonate, mais ni palier, ni même d'inflexion qui puisse être attribué à l'amidosulfonate anhydre. Il y a alors une transformation chimique de l'amidosulfonate hydraté que la courbe thermogravimétrique ne permet pas de déceler. Cette transformation met en jeu l'eau de l'hydrate et conduit à la formation d'un sulfate double d'ammonium.

Il peut y avoir identité de composition centésimale entre le sulfate double d'ammonium et l'amidosulfonate hydraté considéré. C'est le cas par exemple pour l'amidosulfonate d'uranyle bihydraté, que nous examinerons d'abord et qui conduit au sulfate double 1 — 1 :

$$UO_2(NH_2 - SO_3)_2,\ 2H_2O \rightarrow UO_2SO_4(NH_4)_2SO_4$$

On voit que dans ce cas le rapport : $\frac{H_2O}{NH_2SO_3} = 1$.

Dans les autres cas, que nous examinons ensuite, le rapport : $\frac{H_2O}{NH_2SO_3}$ est inférieur à 1. Il n'y a pas assez d'eau dans la molécule pour transformer tous les radicaux $NH_2 - SO_3$ présents. Nous montrerons qu'on aboutit alors à un mélange de sulfate double d'ammonium et d'amidosulfonate anhydre.

Amidosulfonate d'uranyle. — Nous l'avons préparé par dissolution du trioxyde d'uranium UO_3 dans une solution aqueuse d'acide amidosulfonique. Il est très soluble dans l'eau. Ses solutions restent facilement sursaturées et sont alors très visqueuses. Il cristallise avec 4,5 molécules d'eau. C'est un sel présentant une phosphorescence verte comme beaucoup de sels hydratés d'uranyle.

Nous avons dosé l'uranium par calcination prolongée à l'air à 900° du produit à analyser et gravimétrie de l'oxyde U_3O_8 ainsi formé.

Chauffé, l'amidosulfonate d'uranyle perd 1,5 molécule d'eau de 70° à 100° et une autre de 100° à 185°. L'hydrate intermédiaire, très instable, perd de l'eau dès qu'il est formé et n'est détecté sur la courbe thermogravimétrique que par un changement de pente (point A de la figure 6).

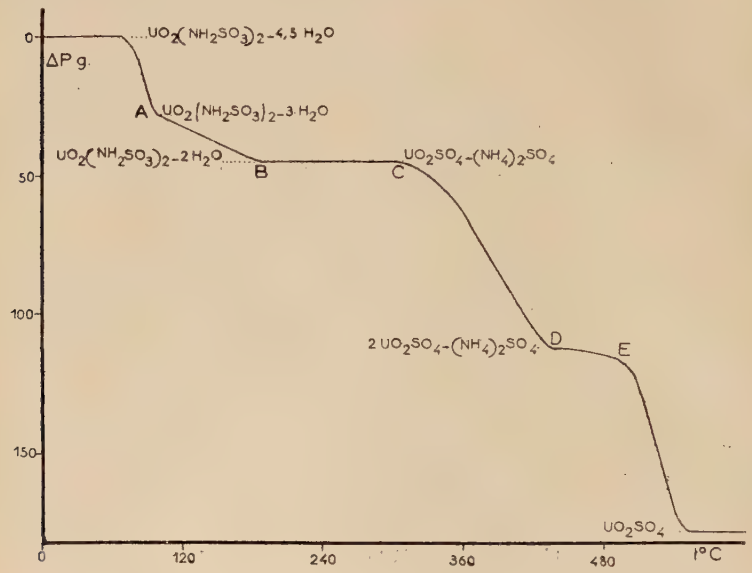


FIGURE VI Thermolyse de l'amidosulfonate d'Uranyle

De 185° à 300°, la courbe thermogravimétrique montre un palier qui correspond, comme nous l'avons dit plus haut, à $UO_2(NH_2SO_3)_2$, $2H_2O$. Cependant l'analyse d'un échantillon d'amidosulfonate chauffé 3 heures à 280° donne :

N ammoniacal p. 100 = 5,71 N calculé p. 100 = 5,62.

Tout l'azote présent du fait des radicaux NH_2SO_3 se retrouve à l'état ammoniacal. On peut alors légitimement supposer que l'eau d'hydratation s'est fixée sur les radicaux NH_2SO_3, comme cela se passe lors de l'hydrolyse des amidosulfonates en solution bouillante. Si tel est le cas, le produit obtenu par chauffage de l'amidosulfonate d'uranyle bihydraté à 280° est :

$$UO_2(NH_4)_2(SO_4)_2$$

c'est-à-dire le sulfate double d'uranyle et d'ammonium 1 — 1 anhydre.

Pour le vérifier, nous avons préparé le sulfate double :

$$UO_2SO_4 — (NH_4)_2SO_4 — 2H_2O$$

d'après le diagramme de solubilité établi par A. Colani (16) et nous avons fait le diagramme de rayons X de ce sel après l'avoir déshydraté à 150°. Ce cliché s'est révélé identique à celui de l'amidosulfonate d'uranyle bihydraté chauffé à 280° ; ce qui justifie entièrement les conclusions tirées de l'analyse chimique.

Nous avons essayé de déterminer à quelle température commence la transformation de l'amidosulfonate bihydraté en sulfate double. Dès les premières expériences nous avons pu constater que cette température était inférieure à 185° (point B de la figure 6), température à laquelle on obtient le bihydrate dans nos conditions de travail. Pour éviter les perturbations dues à la déshydratation du trihydrate en bihydrate, nous avons préparé le bihydrate par chauffage à 105° du sel à $4{,}5H_2O$. Ce bihydrate est jaune et ne présente pas de phosphorescence verte comme les hydrates à 4,5 et $3H_2O$.

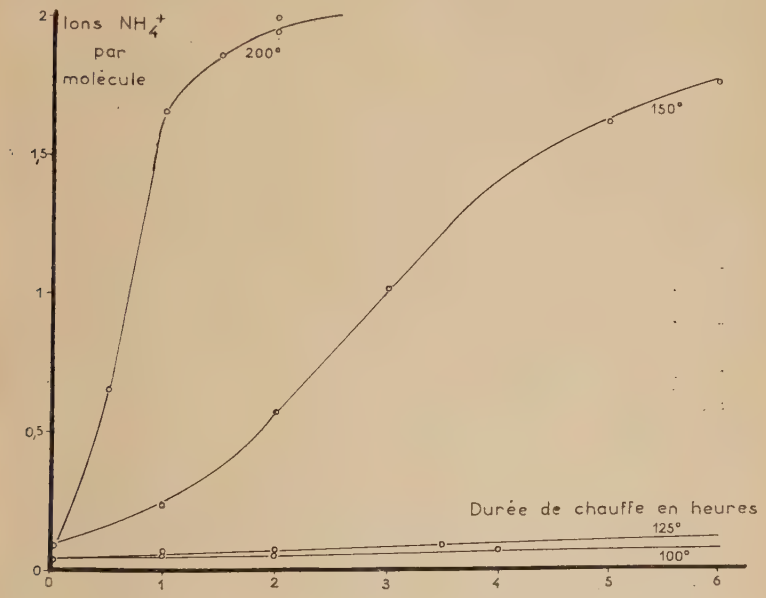


FIGURE VII — Réaction : $UO_2(NH_2SO_3)_2{\cdot}2H_2O \longrightarrow UO_2SO_4{\cdot}(NH_4)_2SO_4$

Nous avons pu alors étudier la transposition en chauffant le bihydrate à température constante pendant des durées croissantes, en suivant le phénomène par dosage de l'ammonium formé. Les résultats de cette étude sont résumés sur la figure 7. On voit que, si cette réaction com-

mence dès 100° avec une vitesse très faible (7,3 p. 100 de sel transformé en sulfate après 7 jours à 100° et 10,5 p. 100 après 17 heures à 125°), elle n'acquiert une vitesse appréciable qu'aux environs de 150°. A 200° elle est complète au bout d'une heure et demie.

Au-dessus de 300° le sulfate double d'uranyle et d'ammonium perd son sulfate d'ammonium en deux temps par moitié pour laisser finalement un résidu de sulfate d'uranyle. Le sulfate double intermédiaire :

$$2UO_2SO_4 — (NH_4)_2SO_4$$

est peu stable. En effet, il n'est pas marqué par un palier mais par une partie nettement inclinée de la courbe de thermobalance (segment DE de la figure 6). Ceci confirme les observations de Morton et Bolton (17) sur le comportement thermique du sulfate double ;

$$UO_2SO_4 — (NH_4)_2SO_4 — 2H_2O.$$

Amidosulfonates des lanthanides (*). — Nous avons étudié les amidosulfonates de La, Ce, Nd et Sm qui, comme nous l'avons déjà signalé, cristallisent bihydratés.

Le dosage du métal a été effectué par gravimétrie de l'oxyde après précipitation et calcination de l'oxalate.

Les courbes thermogravimétriques, analogues pour ces quatre sels, montrent les étapes suivantes (fig. 8).

D'abord déshydratation partielle : perte d'une molécule d'eau de 95° à 150° pour les amidosulfonates de La et Ce, de 130° à 180° pour les amidosulfonates de Nd et Sm.

On a ensuite un palier correspondant au monohydrate qui se prolonge jusqu'aux environs de 300°. Au-delà de cette température, se manifeste une perte de poids rapide qui se poursuit jusque vers 400°. La perte de poids continue en se ralentissant très sensiblement jusqu'à 450°. Elle redevient alors rapide et se termine aux environs de 520°. L'analyse chimique et radiocristallographique identifie le produit final de thermolyse au sulfate anhydre.

Cette courbe thermogravimétrique ressemble à celle de l'amidosulfonate d'uranyle. L'amidosulfonate de lanthanide monohydraté, obtenu aux environs de 150°, subit comme l'amidosulfonate d'uranyle bihydraté, une transposition interne. Cette transposition met en jeu l'eau de l'hydrate qui s'incorpore dans le groupe amidosulfonique, le transformant en sulfate double de lanthanide et d'ammonium. Mais il faut noter une différence essentielle avec le cas de l'amidosulfonate d'uranyle : nous avons, dans la molécule de l'amidosulfonate de lan-

(*) Une note relative à ce chapitre est en cours de publication aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* : A. Chrétien et M. Capestan, Un exemple de réactions successives dans l'état solide à température peu élevée ; la thermolyse des amidosulfonates de La, Ce, Nd et Sm.

thane monohydraté : La $(NH_2 — SO_3)_3$, H_2O par exemple, une seule molécule d'eau pour trois radicaux amidosulfoniques ; un seul radical amidosulfonique sur trois subira donc la transposition et nous aboutirons à un mélange de sulfate double de lanthane et d'ammonium et d'amidosulfonate de lanthane anhydre selon :

(1) $6La(NH_2 — SO_3)_3, H_2O \rightarrow 3La_2(SO_4)_3, 3(NH_4)_2SO_4 + 4La(NH_2 — SO_3)_3$.

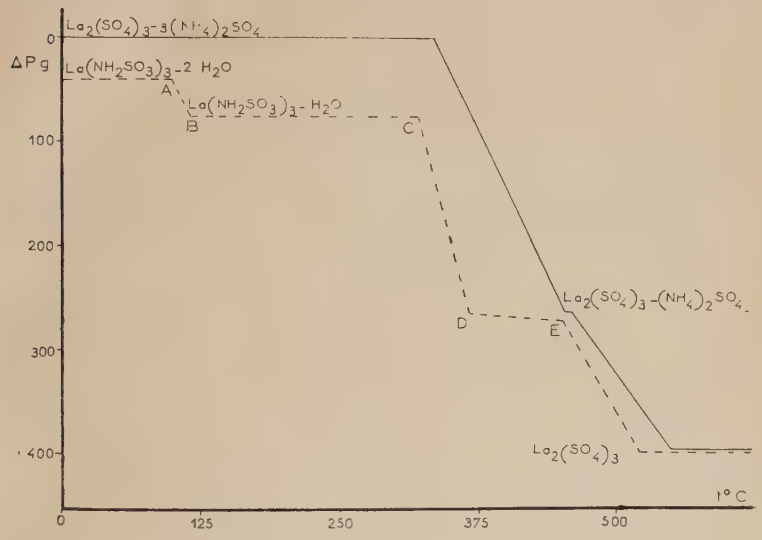


FIGURE VIII

Thermolyse de l'amidosulfonate de Lanthane: - - - - - -
et du
sulfate double de Lanthane et d'Ammonium 1-3: ————

Cette réaction ne se manifeste pas par une perte de poids et n'est donc pas mise en évidence par la courbe thermogravimétrique. C'est le dosage de l'azote total et de l'azote à l'état ammoniacal au début et à la fin du palier BC, qui met en évidence cette réaction :

Analyse d'une prise d'amidosulfonate de lanthane chauffée 3 heures à 125° (point B de la figure 8) :

Calc. p. 100 : N total, 9,05. — Tr. : N ammoniacal, 0,31 ; N total, 9,20.

On a bien en B l'amidosulfonate monohydraté. Analyse d'une prise

d'amidosulfonate de lanthane chauffée 3 heures à 300° (point C de la figure 8) :

N ammoniacal p. 100 : tr. : 3,02.
N total p. 100 : tr. : 9,13.

Un tiers de l'azote présent dans la molécule se retrouve bien à l'état ammoniacal comme l'exprime l'équation (1).

Pour obtenir une confirmation de ce mécanisme de réaction, nous avons fait appel aux diagrammes de rayons X. La bibliographie (18) (19) (20) signale plusieurs sulfates doubles de lanthane et d'ammonium, parmi lesquels un composé 1-3 anhydre :

$$La_2(SO_4)_3 - 3(NH_4)_2SO_4.$$

Nous avons préparé ce sel d'après les données de Zambonini et Stolfi (18) et avons comparé son diagramme de poudre à celui du produit obtenu par chauffage de l'amidosulfonate de lanthane monohydraté à 300°. On retrouve bien dans ce dernier les raies du sulfate double 1 — 3, à côté d'autres raies que l'on doit attribuer à l'amidosulfonate de lanthane anhydre. Ce fait justifie le mécanisme que nous avions envisagé.

Le long palier précédent (BC) est suivi, sur la courbe thermogravimétrique, d'un petit palier (DE) après une perte de poids importante et rapide. Ce nouveau palier correspond à un corps pur. C'est encore un sulfate double de lanthanide et d'ammonium. Mais les deux sulfates y figurent dans le rapport moléculaire 1 — 1. L'analyse chimique et les diagrammes de rayons X s'accordent à le montrer :

Analyse du résidu d'une prise d'amidosulfonate de lanthane chauffé 5 heures à 350°.

N ammoniacal p. 100 : 4,11 ; S p. 100 : 18,1 ; La p. 100 : 40,1.
N total p. 100 : 4,06.
Calculé pour $La_2(SO_4)_3 - (NH_4)_2SO_4$: N, 4,01 ; S, 18,4 ; La, 39,8.

Pour déterminer le processus de la thermolyse à partir du mélange sulfate double de lanthanide et d'ammonium 1 — 3, amidosulfonate de lanthanide anhydre (CD), nous avons suivi la thermolyse du sulfate double 1 — 3 pur. Comme avec le mélange précédent on aboutit au sulfate de lanthanide anhydre par l'intermédiaire du sulfate double 1 — 1. Mais le sel double 1 — 3 pur reste stable jusqu'à 350° alors que le mélange commence à perdre du poids dès 300°. Cette différence semble montrer que c'est l'amidosulfonate anhydre de lanthanide, et lui seul, qui est concerné par cette étape de la thermolyse. On a alors

$$(2) \qquad 4La(NH_2 - SO_3)_3 \rightarrow 2La_2(SO_4)_3 + 6SO_2 + 8NH_3 + N_2.$$

On retrouve d'ailleurs, dans cette étape de la pyrolyse, le produit cireux orangé déposé sur les parties froides du tube, très caractéris-

tique. Rappelons qu'il est formé par réaction entre le gaz sulfureux et l'ammoniac. La perte de poids entre les paliers BC et CD s'accorde parfaitement avec la réaction (2).

Puisque le produit obtenu au palier DE est le sulfate 1 — 1, il faut que le sulfate de lanthanide produit par la réaction (2) réagisse avec le sulfate double 1 — 3 présent dans le mélange selon :

$$3[La_2(SO_4)_3,\ 3(NH_4)_2SO_4] + 2La_2(SO_4)_3 \rightarrow 3[La_2(SO_4)_3 — (NH_4)_2SO_4].$$

Les quatre amidosulfonates de lanthanides étudiés : La, Ce, Nd, Sm se comportent de la même manière. Le sulfate double 1 — 3, qui constitue le premier intermédiaire de la pyrolyse de ces amidosulfonates, n'avait pas été signalé avant ce travail pour cérium, néodyme et samarium.

Amidosulfonate de nickel et amidosulfonate de manganèse. — Ces deux sels cristallisent comme tétrahydrate par évaporation à 60° de leur solution aqueuse. Ils donnent des courbes thermogravimétriques analogues (fig. 9).

On observe d'abord (AB) une déshydratation partielle avec perte de $2{,}5H_2O$ sur 4, qui débute à 100° et se termine à 150°. L'hydrate $Ni(NH_2SO_3)_2\ 1{,}5H_2O$, peu stable, se décompose dès sa formation et n'est décelé sur la courbe que par un changement de direction (point B). On aboutit à 210° (point C) à un produit correspondant à $2/3H_2O$ environ par molécule. Puis la perte de poids se ralentit à partir de 210° pour redevenir rapide vers 360° et se terminer vers 480° par un palier correspondant au sulfate. Mais entre ces deux dernières températures la courbe manifeste un point d'inflexion net vers 435° (point D).

Comme dans les cas précédents, l'analyse révèle une transposition chimique de l'amidosulfonate hydraté en sulfate d'ammonium et de nickel ou de manganèse.

Si la thermolyse du tétrahydrate est arrêtée à 150°, on obtient l'hydrate à $2/3H_2O$. Ce dernier, porté à 200°, ne perd pas de poids mais le dosage de l'azote ammoniacal, négatif avec le produit à 150°, montre ici que le tiers de l'azote est à l'état ammoniacal. On a donc, à ce moment, un mélange d'amidosulfonate anhydre et de sulfate double d'ammonium et de nickel ou de manganèse 1/1 :

$$3Ni(NH_2 — SO_3)_2,\ 2/3H_2O \rightarrow 2Ni(NH_2 — SO_3)_2 + NiSO_4,\ (NH_4)_2SO_4.$$

La proportion relative des deux sels formés par thermolyse de l'amidosulfonate jusqu'à 200° est déterminée facilement par le rapport entre l'azote ammoniacal et l'azote amido. Elle peut varier avec le mode opératoire. Si, en effet, on porte l'amidosulfonate tétrahydraté à 200°, la déshydratation se superpose à la transposition interne. La vapeur d'eau produite par la déshydratation traverse alors l'amidosulfonate qui en fixe une partie à cette température, en donnant le sulfate dou-

ble I — I. On observe donc une perte de poids inférieure à celle correspondant à l'amidosulfonate à $2/3H_2O$ puisqu'une partie de l'eau de déshydratation ne fait que se déplacer dans la molécule. Le rapport moléculaire entre le sulfate double et l'amidosulfonate anhydre s'augmente d'autant.

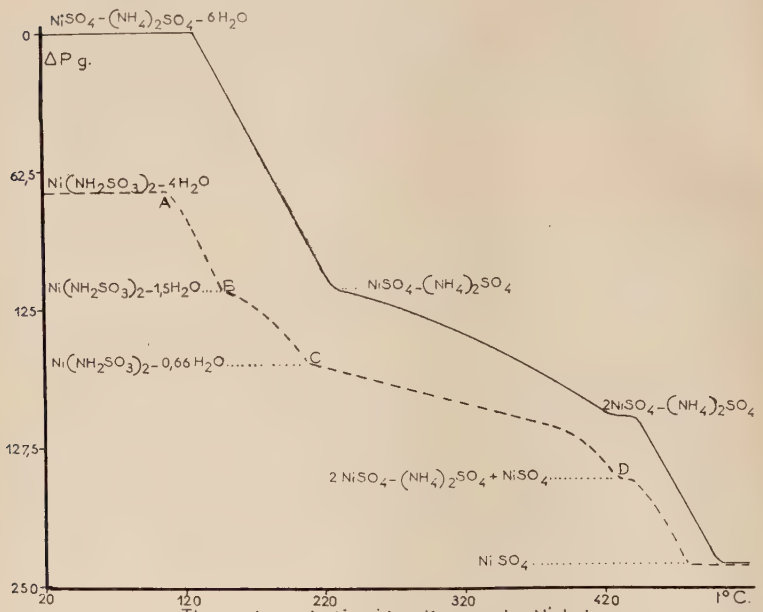


FIGURE IX Thermolyse de l'amidosulfonate de Nickel - - - - - - - - -
et du sulfate double de Nickel et d'Ammonium 1-1. ——

Voyons maintenant comment peut s'interpréter l'étape suivante de la thermolyse qui a lieu de 210° à 435°.

Pour éviter la décomposition ultérieure du produit correspondant au point d'inflexion D de la courbe thermogravimétrique, nous l'avons préparé en arrêtant la thermolyse de $Ni(NH_2 — SO_3)_2$, $2/3H_2O$ à 380°. L'analyse chimique du produit ainsi obtenu indique la présence de sulfate de nickel ou de manganèse et de sulfate d'ammonium dans un rapport moléculaire un peu supérieur à 3. Le cliché de rayons X de ce produit montre qu'il s'agit d'un mélange de sulfate de nickel et de sulfate double 2 — 1.

Si l'on admet que cette étape correspond, comme dans la thermolyse

des amidosulfonates des lanthanides, à la décomposition du seul amidosulfonate anhydre, on doit avoir formation de sulfate :

$$2Ni(NH_2 — SO_3)_2 \rightarrow 2NiSO_4 + 2SO_2 + 8/3NH_3 + 3/2N_2$$

puis réaction de ce sel sur le sulfate double 1 — 1 présent pour donner le sulfate double 2 — 1 :

$$NiSO_4, (NH_4)_2SO_4 + 2NiSO_4 \rightarrow 2NiSO_4, (NH_4)_2SO_4 + NiSO_4.$$

Le rapport moléculaire du sulfate de nickel au sulfate d'ammonium doit donc être égal à 3 dans le produit correspondant au point d'inflexion.

Comme l'expérience donne un rapport supérieur à 3, il faut admettre qu'entre 210° et 380°, une partie du sulfate d'ammonium, d'abord présent, a disparu du fait de la décomposition du sulfate double 1 — 1.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons soumis le sulfate double 1 - 1 à la thermobalance. Ce sel double, préparé par cristallisation à 15° d'une solution aqueuse équimoléculaire des deux sulfates, se trouve hexahydraté. Il perd toute son eau en une seule étape de 130° à 225°. Le sulfate double 1 — 1 anhydre ainsi produit commence à se décomposer lentement dès cette température en sulfate double 2 — 1. Ce dernier, obtenu vers 430°, se détruit ensuite pour laisser à 500° un résidu de sulfate de nickel.

La décomposition thermique du sulfate double 1 — 1 se superpose donc à celle de l'amidosulfonate anhydre dans l'intervalle de température 200°-430°, ce qui explique les phénomènes observés.

CHAPITRE IV

Thermolyse des amidosulfonates alcalins substitués sur l'azote.

Un atome d'hydrogène seulement du groupe amido-NH_2 est remplaçable par un élément alcalin. Les composés de formule $MNHSO_3M$ sont préparés par action d'une solution du métal alcalin dans l'ammoniac liquide sur une solution d'amidosulfonate d'ammonium dans le même solvant (12) (13) :

$$NH_2 — SO_3NH_4 + 2M \rightarrow MNH — SO_3M + NH_3 + H_2.$$

Ils sont insolubles dans l'ammoniac liquide. Nous ne leur avons pas trouvé de solvant organique : les éthanolamines, la formamide, la

diméthylformamide, la pyridine sont inopérantes de même que les alcools méthylique, éthylique, isopropylique, l'éther, l'acétone, le dioxane, le glyoxal et les solvants chlorés.

Ils sont solubles dans l'eau avec hydrolyse immédiate en amidosulfonate et hydroxyde :

$$MNH — SO_3M + H_2O \rightarrow NH_2 — SO_3M + MOH.$$

Ce sont des poudres blanches, cristallisées, très hygroscopiques.

Les amidosulfonates alcalins substitués sur l'azote sont plus stables thermiquement que les amidosulfonates non substitués. Leur thermolyse, effectuée sous courant d'azote sec, en l'absence rigoureuse d'oxygène, ne commence pas avant 450° (fig. 10), alors que l'amidosulfonate de sodium NH_2SO_3Na, dans les mêmes conditions, perd de l'ammoniac dès 250°. La perte de poids qui s'amorce à 450° est terminée à 500° pour le composé de sodium, à 600° pour le composé du potassium. La courbe thermogravimétrique présente alors un long palier qui s'étend jusqu'à 900° pour le composé du sodium, jusqu'à 1 000° pour celui du potassium.

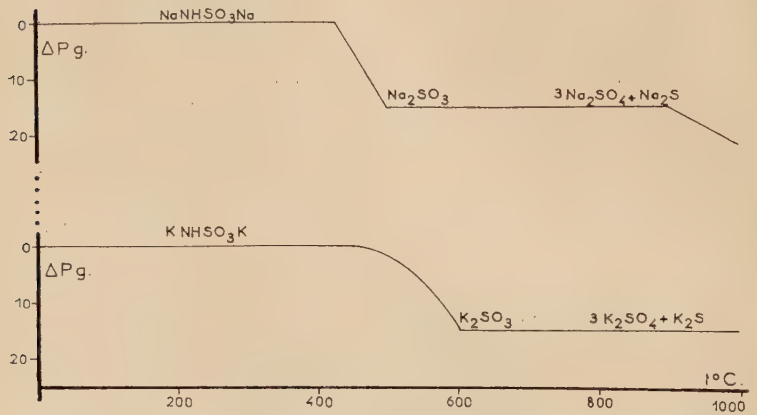


FIGURE X

Thermolyse de l'amidosulfonate de Sodium et de l'amidosulfonate de Potassium N-substitués

Le produit obtenu à 500° est blanc et cristallin. Il s'identifie au sulfite disodique Na_2SO_3 d'après son analyse chimique et son spectre de rayons X. Cette étape de la thermolyse se manifeste par un dégagement d'ammoniac et d'azote. L'ammoniac est déterminé par acidimétrie après absorption dans une solution d'acide chlorhydrique dilué. On

trouve ainsi qu'une molécule d'amidosulfonate substitué perd 1/3 de molécule d'ammoniac. On a donc de 450° à 500° ou 600° :

$$3MNH — SO_3M \rightarrow 3M_2SO_3 + NH_3 + N_2.$$

Le résidu de thermolyse obtenu à 900° est rouge brun et il donne une mise en liberté de gaz SH_2 par dissolution dans un acide dilué. Le produit se colore progressivement à partir de 650° environ sans subir de variation de poids. Ces phénomènes s'expliquent par une auto-oxydation-réduction du sulfite en sulfate et sulfure :

$$4Na_2SO_3 \rightarrow 3Na_2SO_4 + Na_2S.$$

Cette réaction a été étudiée par Fœrster et Kubel (21). Elle devient rapide à la température de fusion du sulfite : 700° pour Na_2SO_3. La coloration rouge brun des produits obtenus à haute température doit être attribuée au sulfure. Le palier observé de 500° à 900° dans la pyrolyse de $NaNHSO_3Na$ et de 600° à 1 000° dans la pyrolyse de $KNHSO_3K$, confond le sulfite obtenu à 500° et le mélange sulfate-sulfure obtenu au-dessus de 700°, c'est là un nouvel exemple de réaction non détectée par la courbe thermogravimétrique.

Au-delà de 900° dans la thermolyse de $NaNHSO_3Na$ une nouvelle réaction intervient qui donne un nouveau dégagement gazeux. Il s'agit maintenant de gaz sulfureux :

$$3Na_2SO_4 + Na_2S \rightarrow 4SO_2 + 4Na_2O.$$

Cela correspond à la perte de poids qui s'amorce très nettement sur la courbe thermogravimétrique vers 900° (*).

Addenda.

Composé orangé. — Nous avons observé couramment lors de la thermolyse des amidosulfonates et des imidodisulfonates, un corps orangé, de consistance cireuse, qui se dépose sur les parties froides de l'appareil. Ce fait a déjà été observé par Divers et Haga en 1896 (7) lors de la thermolyse de l'amidosulfonate de baryum. Pour ces auteurs ce produit est le sulfure d'azote S_4N_4.

Nous avons recueilli ce produit sur un réfrigérant placé à l'intérieur du tube à réaction juste à la sortie du four. Il se dissout dans l'eau en donnant une solution orangée qui se décolore très rapidement. Par addition d'acide chlorhydrique dilué il se fait un dégagement de SO_2 ; par addition de soude un dégagement d'ammoniac. Le sulfure N_4S_4 étant

(*) *Remarque.* — Le sulfate disodique est volatil au-dessus de 950°. La thermobalance accuse ce phénomène, mais il n'est pas du même ordre de grandeur que celui qui intervient dans la dernière réaction.

très stable en présence d'eau et y restant insoluble, il est certain que le produit orangé cireux en diffère.

Nous avons fait divers essais en vue de déterminer la nature de ce produit.

Dosage du soufre et de l'azote. — Le dosage du soufre a été effectué de deux manières : gravimétrie comme sulfate de baryum après oxydation complète par le mélange acide nitrique fumant-brome et iodométrie en milieu acide acétique. Les résultats obtenus par ces deux méthodes concordent.

Le dosage d'azote est fait à l'état d'ammoniac directement sur le produit lui-même ou dans sa solution aqueuse après addition d'acide chlorhydrique dilué et ébullition prolongée. Les deux modes opératoires donnent les mêmes résultats.

Voici les résultats trouvés :

N p. 100 : 18,2 (moyenne de 7 dosages).
S p. 100 : 39,4 (moyenne de 5 dosages).
Au lieu de :
N p. 100 : 30,4 } calculés pour N_4S_4.
S p. 100 : 69,6 }

Dans le produit orangé le soufre et l'azote ne comptent que pour 57,6 p. 100 du total. Le reste ne peut être que de l'oxygène et de l'hydrogène.

La formule SO_2NH_3 — N p. 100 = 17,3 ; S p. 100 = 39,5 — s'accorde avec nos résultats.

Précipitation avec les ions argent. — Le solide orangé, dissous dans une solution concentrée de nitrate d'argent, donne un précipité, blanc tout d'abord, puis rapidement jaune brun et noir et qui a une composition fixe.

Ag p. 100 : 69,9 par gravimétrie comme chlorure.
S p. 100 : 13,3 par gravimétrie comme sulfate de baryum après oxydation par le mélange NO_3H fumant-Br_2.
Cette analyse correspond sensiblement à $AgN(SO_3Ag)_2$.
Ag p. 100 : 69,5 ; S p. 100 : 13,8.

Mais la moitié seulement du soufre initial passe dans le précipité donné par les ions Ag^+. Deux possibilités apparaissent ainsi : le produit se comporte comme un mélange ou bien il évolue, en présence d'ions Ag^+, avec différenciation du soufre par moitié.

On connaît depuis très longtemps des produits de réaction entre SO_2 et NH_3. Les premières observations remontent à Döbereiner (22) et

Rose (23) vers 1830. Ces auteurs obtiennent un produit rouge, extrêmement sensible à l'eau, de composition SO_2NH_3. Forshhammer (24) obtient deux produits différents, l'un blanc, l'autre jaune. Schumman (25) obtient aussi deux produits différents selon les proportions relatives des deux gaz : NH_3SO_2 jaune à 0° avec un excès de SO_2 et $SO_2 — 2NH_3$ rouge à 5° avec un excès de NH_3. Divers et Haga (26) en 1900 obtiennent vers 0° un produit blanc $2NH_3 — SO_2$ qu'ils considèrent comme l'amidosulfinate d'ammonium $NH_2SO_2NH_4$. Ce produit perd NH_3 par chauffage et laisse un résidu orange, mélange dans lequel dominent l'imidodisulfinate d'ammonium $NH(SO_2NH_4)_2$ et la sulfamide $SO_2(NH_2)_2$. Par action de $SOCl_2$ sur NH_3 liquide, Ephraïm et Piotrowski (27) obtiennent un corps rouge intense qui donne par addition de nitrate d'argent ammoniacal un précipité de $AgN(SO_2Ag)_2$. Ils critiquent le travail de Schumann (25) et concluent que le produit rouge obtenu par cet auteur est $NH_4N(SO_2NH_4)_2$. Dans la suite Ogawa et Aoyama (28) reprennent la question. Par action des deux gaz NH_3 et SO_2, ils obtiennent, comme Schumann, un produit orange mais le rapport NH_3/SO_2 y est toujours inférieur à 2. Les produits d'hydrolyse de ce corps sont divers : $SO_3^=S_3O_6^=SO_4^=$ et sulfamide. En maintenant la température au-dessous de 0°, ils obtiennent au contraire un produit blanc NH_3SO_2 qu'ils considèrent comme l'acide amidosulfinique NH_2SO_2H. Contrairement au précédent, ce dernier corps ne donne par hydrolyse que le sulfite acide d'ammonium. Plus récemment encore — 1950 — Margot Goehring et W. Kaloumenos (29) étudient les produits de l'hydrolyse de NH_3SO_2 selon sa température de préparation. Cette étude confirme les observations d'Ogawa et Aoyama (26), mais elle ne trouve aucune conclusion quant à la nature chimique des produits en question. Notons encore que Jander et collaborateurs (30) en 1937, travaillant dans SO_2 liquide, considèrent le produit jaune obtenu par action de NH_3 comme le sulfite de thionyldiammonium :

$$[(NH_3)_2SO]SO_3.$$

Il est certain que divers corps résultent de l'action mutuelle de SO. et NH_3 ; selon les conditions opératoires, température notamment, on obtient des produits différents ou un mélange de composition variable. Les travaux, déjà nombreux, qui se rapportent à cette question laissent à peu près entier le problème de la nature chimique et des caractères de ces produits. Cette question sortait du cadre que nous nous étions fixé, mais les quelques expériences dont nous venons de parler montrent bien que le produit cireux orangé obtenu dans la thermolyse des amidosulfonates est un produit secondaire résultant d'une réaction entre SO_2 et NH_3 dans les parties froides de l'appareil.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

L'acide amidosulfonique a été découvert par Berglung il y a plus de 80 ans. Depuis lors beaucoup de ses sels ont été préparés ; mais on ne connaissait aucun amidosulfonate dans la série des lanthanides.

Nous avons préparé les amidosulfonates de La, Nd et Sm par dissolution de l'oxyde M_2O_3 dans l'acide en solution aqueuse. L'amidosulfonate de Ce III est préparé par double décomposition entre le sulfate de Ce III et l'amidosulfonate de Ba.

Malgré un regain récent d'intérêt pour les amidosulfonates, on connaissait fort peu de choses sur leur comportement thermique.

Une étude d'ensemble de la pyrolyse des amidosulfonates nous a donné les résultats suivants :

1° La plupart des amidosulfonates hydratés se déshydratent totalement, en une ou plusieurs étapes, à une température inférieure à 180°.

2° Les amidosulfonates anhydres se décomposent en sulfate vers 300° ou 400° selon deux modes différents :

— directement pour Ba, Zn, Cd, Fe II, Co II ;

— par l'intermédiaire de l'imidodisulfonate, qui se forme de 170° à 300° selon les métaux, pour Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ag I, Cu II, Tl I, Pb II.

L'amidosulfonate d'ammonium donne d'abord l'imidodisulfonate qui se décompose ensuite totalement en produits volatils, le sulfate d'ammonium n'étant pas stable au-dessus de 300°.

3° Certains amidosulfonates hydratés ne se déshydratent pas totalement par élévation de température. L'eau d'hydratation restant dans la molécule réagit alors sur l'amidosulfonate pour donner un sulfate double d'ammonium et du métal. Cette transformation est totale ou partielle selon que le rapport $\frac{H_2O}{NH_2SO_3}$ est égal à 1 : amidosulfonate d'uranyle, ou inférieur à 1 : amidosulfonates de La, Ce III, Sm, Nd, Mn II, Ni II.

Si $\frac{H_2O}{NH_2SO_3}$ est égal à 1, le sulfate double obtenu se décompose au-dessus de 300° en sulfate par l'intermédiaire d'un second sulfate double moins riche en sulfate d'ammonium.

Si $\frac{H_2O}{NH_2SO_3} < 1$, on obtient, vers 200° ou 250°, un mélange de sulfate double et d'amidosulfonate anhydre. Si le sulfate double est plus stable que l'amidosulfonate — La, Ce, Nd, Sm — ce dernier se décompose seul vers 320° en sulfate qui réagit sur le sulfate double présent pour donner un second sulfate double moins riche en sulfate d'ammonium.

Ce second sulfate double se décompose lui-même ensuite en sulfate du métal. Si le sulfate double d'abord formé n'est pas plus stable que l'amidosulfonate — Mn II, Ni II — les deux sels se décomposent ensemble en sulfate du métal avec production intermédiaire d'un mélange d'un second sulfate double d'ammonium et du métal, moins riche en sulfate d'ammonium, et de sulfate métallique. La proportion des deux sels dans le mélange dépend alors du mode opératoire suivi.

4° Les amidosulfonates de sodium et de potassium substitués sur l'azote donnent le sulfite au-dessus de 450°. Ce sulfite se dédouble ensuite en sulfure et sulfate.

5° Le produit orangé, qui se dépose sur les parois froides du tube à réaction lors de la thermolyse des amidosulfonates et imidodisulfonates anhydres en sulfate, n'est pas le nitrure de soufre N_4S_4. Il a la composition NH_3SO_2 et il résulte de la combinaison de l'ammoniac et de l'anhydride sulfureux produits par la décomposition.

Ces conclusions sont établies par recoupement ou par contrôle mutuel de trois méthodes : thermogravimétrie à enregistrement photographique, spectres de rayons X Debye-Scherrer, analyse chimique avec dosages de l'azote ammoniacal et de l'azote amido.

Dans l'ensemble notre travail a étudié la thermolyse de 26 amidosulfonates qu'il a classé en quatre types d'après les phénomènes chimiques de cette thermolyse. Quatre de ces amidosulfonates ont été préparés pour la première fois à l'occasion de cette étude. Notre travail a, de plus, donné de nouveaux exemples d'insuffisance ou de mise en défaut de la méthode thermogravimétrique pour suivre l'évolution d'un système chimique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Siebert. — *Z. Anorg. und Allg. Chem.*, 1957, **292**, 167.
(2) A. M. Vuagnat et E. L. Wagner. — *J. Chim. Phys.*, 1957, **26**, 77.
(3) Rose. — *Pogg. Ann.*, 1834, **32**, 81 ; 1839, **47**, 471 ; 1840, **49**, 183.
(4) V. A. Jacquelain. — *Ann. Chim. Phys.*, 1843 [3], **8**, 293.
(5) Woronin. — *Report Chim. Pure*, **2**, 452 ; *Jahresber.*, **1860**, 80 ; *Zutschr. J. Chim.*, **1861**, 54.
(6) Berglung. — *Ber.*, 1876, **9**, 252 et 1896.
(7) Berglung. — *Bull. Soc. Chim.*, 1878, **29**, 422.
(8) Divers et Haga. — *J. Chim. Soc.*, 1896, **69**, 1634.
(9) Hofman, Biesolski et Söderlung. — *Ber.*, 1912, **45**, 1734.
(10) L. Lecuir. — *Ann. Chim.*, 1941 [11], **15**, 42.
(11) G. Schroeter. — Brevet allemand 607 291, 21 décembre 1934.
(12) Butler et Audrieth. — *J. Am. Chim. Soc.*, 1939, **61**, 914.
(13) H. S. Holt. — Brevet américain 2 188 351, 30 janvier 1940.

(14) Consolitaded Mining E. Smelting Co. — Brevet anglais 696 996, 9 septembre 1953.
(15) G. B. King et J. F. Hooper. — *J. Phys. Chim.*, 1941, **45**, 938.
(16) A. Colani. — *Bull. Soc. Chim.*, 1928, **43**, 754.
(17) Morton et Bolton. — *Chim. News*, 1873; **28**, 50.
(18) M. Barre. — *Ann. Chim. Phys.*, 1911 [8], **24**, 245.
(19) Zambonini et Stolfi. — *Atti Accad. Lincei*, 1926 [6], **4**, 424.
(20) Urazov, Tulinova, Plycesheckev et Chvikina. — *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1955, **103**, 635.
(21) F. Foerster et K. Kubel. — *Z. Anorg. und Allg. Chem.*, 1924, **139**, 261.
(22) Döbereiner. — *Schw. Jahr.*, **47**, 120; *Berzl. J. B.*, 1826, **7**, 151.
(23) Rose. — *Pogg. Ann.*, 1834, **33**, 325; 1837, **42**, 415; 1844, **61**, 397; *Berzl. J. B.*, 1834, **15**, 167; 1837, **18**, 173; 1844, **25**, 262.
(24) Forchhammer. — *C. R.*, 1837, **5**, 395.
(25) Schumann. — *Z. Anorg. und Allg. Chem.*, 1900, **23**, 49.
(26) Divers et Ogawa. — *J. Chim. Soc.*, 1900, **77**, 327; 1901, **79**, 1102.
(27) F. Ephraim et H. Piotrowski. — *Ber.*, 1911, **44**, 379.
(28) Ogawa et Aoyama. — *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 1913, **2**, 121.
(29) M. Goehring et W. Kaloumenos. — *Z. Anorg. und Allg. Chem.*, 1950, **263**, 137.
(30) Jander, Knöll et Himmig. — *Z. Anorg. und Allg. Chem.*, 1937, **232**, 229.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant* : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3379, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4025. — 1-1960.

PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES DU SYSTÈME OXYDO-RÉDUCTEUR H_2/H^+. APPLICATION A QUELQUES DOSAGES ET A L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE (*)

Par Jacqueline COURTOT-COUPEZ

INTRODUCTION

Les courbes intensité-potentiel caractérisent le comportement d'une substance oxydante ou réductrice à une électrode donnée. La connaissance de ces courbes permet de prévoir quantitativement les réactions électrochimiques effectuées à cette électrode.

Nous avons voulu montrer que les phénomènes d'hydrogénation catalytique (réduction par l'hydrogène en présence d'un métal divisé) pouvaient eux aussi être prévisibles à l'aide des courbes intensité-potentiel.

Mais il n'est pas toujours possible de tracer la courbe intensité-potentiel de n'importe quel oxydant ou réducteur en présence d'un métal donné dans le cas où le solvant lui-même possède des propriétés oxydo-réductrices. Ainsi, en milieu aqueux, l'étude des oxydants et des réducteurs est limitée du côté des potentiels négatifs, soit par la réduction des ions hydrogène, soit par la réduction de l'eau ; elle est également limitée du côté anodique par l'oxydation des ions hydroxyde ou par celle de l'eau. Ces limites imposées par le solvant dépendent d'une part des propriétés chimiques du solvant (en particulier de ses propriétés acide-base) et d'autre part de la nature et de l'état physique de l'électrode utilisée.

En solution aqueuse, pratiquement les seuls catalyseurs d'hydrogénation utilisés sont des métaux divisés : palladium (noir), platine (noir, mousse) et nickel (Raney), le nickel n'étant utilisable qu'à des pH supérieurs à 5 ou 6. Nous nous sommes intéressé au platine divisé (électrode

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.

de platine platiné) qui, inattaquable, est d'un emploi plus général en solution aqueuse.

Nous avons donc tracé et étudié les courbes intensité-potentiel des ions hydrogène, de l'eau et de différents mélanges acide-base en présence ou non d'hydrogène à une électrode de platine platiné puis celles de différents corps susceptibles de réagir avec l'hydrogène. Nous avons pu montrer que la connaissance des courbes intensité-potentiel sur platine platiné, de l'hydrogène dissous d'une part, et du produit à hydrogéner d'autre part, permet de prévoir la réaction d'hydrogénation ainsi que sa vitesse, en présence de mousse de platine. Nous avons étudié l'influence du *p*H sur l'hydrogénation de la benzoquinone et de la cyclohexanone.

Enfin, nous avons pu montrer que qualitativement les phénomènes pouvaient être expliqués de la même façon dans l'alcool et dans l'eau.

CHAPITRE PREMIER

Étude du système H_2/H^+. Courbes intensité-potentiel à une électrode de platine platiné.

Étude de la réduction électrochimique de l'eau et de ses ions. La réduction électrochimique des solutions acides donnant naissance à un dégagement d'hydrogène gazeux est un phénomène connu depuis fort longtemps [1]. L. R. Fresenius [2] a montré que les ions hydrogène sont réductibles en présence de platine platiné et mis en évidence un palier de diffusion dont la hauteur est proportionnelle à leur concentration. Mais, la position relative des courbes intensité-potentiel en fonction du *p*H n'a pas grande signification car l'auteur n'a pas utilisé d'électrode de référence (anode de platine poli). Nous avons étudié systématiquement la position des courbes intensité-potentiel de l'eau et des ions hydrogène en fonction du *p*H à une électrode de platine platiné.

Équation des courbes intensité-potentiel. — Dans tout ce qui suit, nous supposons, comme nos résultats expérimentaux le justifient, que toutes les réactions électrochimiques en présence de platine platiné sont rapides autrement dit réversibles et que par conséquent la loi de Nernst

---

[1] W. Nernst, *Ber.*, 1897, **30**, 1547 ; W. A. Caspari, *Z. physik. Chem.*, 1899, **30**, 89 ; E. Brunner, *Z. physik. Chem.*, 1904, **47**, 56.

[2] L. R. Fresenius, *Z. physik. Chem.*, 1912, **80**, 481.

reliant le potentiel aux activités des espèces chimiques mises en jeu est applicable.

Nous admettons et nous vérifions plus loin que, suivant la nature des ions en solution et le potentiel considéré, deux réactions électrochimiques distinctes sont possibles, à savoir :

(1) la réduction des ions hydrogène :

$$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2;$$

(2) la réduction de l'eau :

$$2H_2O + 2e \rightleftarrows H_2 + 2HO^-.$$

Cette hypothèse a déjà été avancée sous différentes formes par quelques auteurs ([3]).

L'eau H_2O est un complexe de H^+, complexe très stable en effet puisque :

$$|H^+|\ |HO^-| = 10^{-14} \text{ à } 20^\circ \text{ C}.$$

Nous supposons que les vitesses de dissociation et de recombinaison du complexe H_2O sont suffisamment grandes devant les vitesses de diffusion des ions et des molécules à l'électrode pour ne pas intervenir dans la cinétique du processus électrochimique.

Nous allons établir l'équation des courbes intensité-potentiel correspondant aux réactions (1) et (2) en supposant que le transport des ions électroactifs au sein de la solution n'a pas lieu par migration, mais uniquement par diffusion : transport de matière sous l'influence d'un gradient de concentration.

Cette condition est réalisée expérimentalement :

1° en utilisant un électrolyte indifférent suffisamment concentré dont les ions assurent pratiquement la totalité de la migration ;

2° en effectuant le tracé des courbes intensité-potentiel en régime de convection constant, c'est-à-dire avec une électrode stationnaire dans une solution agitée à vitesse constante.

La densité du courant d'électrolyse est alors déterminée par la diffusion des espèces réagissant à l'électrode.

Cas 1. — Réduction des ions hydrogène :

$$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2 \qquad (1)$$

En supposant cette réaction électrochimique rapide et les concentrations égales aux activités, le potentiel d'électrode est donné par la relation de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \operatorname{Log} \frac{|H^+|^2}{|H_2|}.$$

([3]) H. Eyring, S. Glasstone et K. J. Laidler, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 1053 ; P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3497 ; K. Nagel et F. Wendler, *Z. Elektrochem.*, 1956, **60**, 1064.

Dans cette équation, E_0 est le potentiel normal du système (1) ; $|\ H^+\ |_e$ et $|\ H_2\ |_e$ les concentrations des ions hydrogène et de l'hydrogène dissous au voisinage de l'électrode ; F, le Faraday ; R, la constante des gaz parfaits ; T, la température absolue.

A l'état de régime stationnaire, on a montré qu'il est légitime de supposer qu'il existe à la surface de l'électrode une couche d'épaisseur δ dans laquelle il n'y a aucun mouvement de solution. Les espèces réagissant à l'électrode sont amenées vers cette couche par convection (agitation de la solution) et à l'intérieur de cette couche le transport se produit uniquement par diffusion ; Nernst a supposé qu'à l'intérieur de la couche de diffusion, les concentrations varient linéairement avec la distance à l'électrode (4).

D'après cette hypothèse, la densité du courant peut se mettre sous la forme :

$$i = k_{H^+}[\,|\ H^+\ |_e - |\ H^+\ |_s]$$
$$i = k_{H_2}\,[\,|\ H_2\ |_s - |\ H_2\ |_e].$$

D'autre part :

$$i_{H^+} = -k_{H^+}\,|\ H^+\ |_s$$
$$i_{H_2} = k_{H_2}\,|\ H_2\ |_s.$$

Dans ces équations, i est la densité du courant d'électrolyse, négative pour un courant de réduction (cathodique), positive pour un courant d'oxydation (anodique) ; i_{H^+} et i_{H_2} les densités des courants de diffusion ; k_{H^+} et k_{H_2} les coefficients de diffusion ; $|\ H^+\ |_s$ et $|\ H_2\ |_s$ les concentrations au sein de la solution des ions hydrogène et de l'hydrogène dissous.

D'où l'équation suivante de la courbe intensité-potentiel du système (1) :

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F}\,\mathrm{Log}\,\frac{k_{H_2}}{(k_{H^+})^2} + \frac{RT}{2F}\,\mathrm{Log}\,\frac{(i - i_{H^+})^2}{i_{H_2} - i}. \qquad (1)$$

Cas 2. — Réduction de l'eau :

$$|\ 2H_2O + 2e \rightleftarrows H_2 + 2HO^-| \qquad (2)$$

En utilisant les mêmes hypothèses que précédemment, le potentiel d'électrode est donné par la formule :

$$E = E_0' - \frac{RT}{2F}\,\mathrm{Log}\,\frac{|\ HO^-\ |_e^2}{|\ H_2\ |_e}.$$

Dans cette équation E_0' est le potentiel normal du système (2), $|\ HO^-\ |_e$ la concentration des ions hydroxyde au voisinage de l'électrode.

---

(4) P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers, New York, 1954.

Soient les expressions de la densité du courant d'électrolyse :

$$i = k_{HO^-}[\,|\,HO^-\,|_s - |\,HO^-\,|_e]$$
$$i = k_{H_2}[\,|\,H_2\,|_s - |\,H_2\,|_e].$$

D'autre part :

$$i_{HO^-} = k_{HO^-}\,|\,HO^-\,|_s$$
$$i_{H_2} = k_{H_2}\,|\,H_2\,|_s.$$

Dans ces équations, i_{HO^-} est la densité du courant de diffusion, k_{HO^-} le coefficient de diffusion, $|\,HO^-\,|_s$ la concentration au sein de la solution, des ions hydroxyde.

D'où l'expression de la courbe intensité-potentiel :

$$E = E_0' + \frac{RT}{2F}\,\mathrm{Log}\,(k_{HO^-})^2 k_{H_2} - \frac{RT}{2F}\,\mathrm{Log}\,(i_{HO^-} - i)^2(i_{H_2} - i) \qquad (2)$$

E_0 potentiel normal du système (1) et E_0' potentiel normal du système (2) ne sont pas indépendants ; en effet, si nous supposons que les vitesses de dissociation et de recombinaison du complexe H_2O sont grandes devant les vitesses des réactions électrochimiques mises en jeu, il y a équilibre chimique entre les ions présents au voisinage de l'électrode soit :

$$|\,H^+\,|_e\,|\,HO^-\,|_e = K_{H_2O},$$

K_{H_2O} désignant le produit ionique de l'eau.

Le potentiel d'électrode est donné par les relations :

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F}\,\mathrm{Log}\,\frac{|\,H^+\,|_e^2}{|\,H_2\,|_e} = E_0' - \frac{RT}{2F}\,\mathrm{Log}\,\frac{|\,HO^-\,|_e^2}{|\,H_2\,|_e}$$

d'où :

$$E_0' = E_0 + \frac{RT}{2F}\,\mathrm{Log}\,K_{H_2O} = E_0 - 0{,}82\ \text{V à } 20^\circ\ \text{C}.$$

Donc :

$$\left.\begin{aligned} E = E_0 + \frac{RT}{F}\,\mathrm{Log}\,K_{H_2O} + \frac{RT}{2F}\,\mathrm{Log}\,(k_{HO^-})^2 k_{H_2} \\ - \frac{RT}{2F}\,\mathrm{Log}\,(i_{HO^-} - i)^2(i_{H_2} - i). \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Considérons l'équation de la courbe intensité-potentiel de réduction de l'eau (2). En milieu acide et neutre, la concentration des ions hydroxyde en solution est très faible donc i_{HO^-} est négligeable devant i et l'équation (2) devient :

$$E = A - \frac{3RT}{2F}\,\mathrm{Log}\,(-i)$$

pour des solutions ne contenant pas d'hydrogène dissous. La position de la courbe de réduction de l'eau est alors indépendante du pH. Ce résultat a déjà été obtenu expérimentalement en présence d'autres électrodes que celle de platine platiné ([5]) ([6]).

Résultats expérimentaux. — En l'absence d'hydrogène. — Nous avons tout d'abord étudié la réduction de l'eau et de ses ions en l'absence d'hydrogène dans un domaine de pH compris entre 1 et 13 (faisceau de courbes de la figure 1).

Nos résultats expérimentaux justifient les équations proposées des courbes intensité-potentiel.

En milieu neutre, en l'absence d'une quantité notable d'ions hydrogène en solution, seule la réduction directe de H_2O suivant la réaction (2) est possible :

$$2H_2O + 2e \rightleftarrows H_2 + 2HO^- . \qquad (2)$$

Sur la figure 1 est reproduite la courbe intensité-potentiel correspondant à la réduction d'une solution neutre non tamponnée (chlorure de sodium molaire).

L'équation de cette courbe est d'après les calculs développés page 239 :

$$E = A - \frac{0{,}06}{2} \log (i_{HO^-} - i)^2 (-i).$$

Or, en milieu neutre, la concentration des ions hydroxyde en solution est également très faible donc i_{HO^-} courant de diffusion des ions hydroxyde est négligeable devant i et :

$$E = A - \frac{3}{2} 0{,}06 \log (-i).$$

Nous avons étudié la fonction $E = f[\log (-i)]$. La courbe expérimentale obtenue est une droite de coefficient angulaire -99 mV/unité de log. Cette valeur diffère de 10 p. 100 de la valeur théorique à la température ordinaire : -90 mV/unité de log.

En milieu acide, la concentration des ions hydrogène en solution est suffisamment grande pour que leur réduction directe suivant (1) ait lieu avec une vitesse notable :

$$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2. \qquad (1)$$

Il faut distinguer différents cas suivant l'ordre de grandeur de la concentration des ions hydrogène en solution.

([5]) D. Ilkovic, *Collection Czechoslov. Chem. Communs*, 1932, **4**, 481.
([6]) P. P. Turov et E. M. Skobets, *Zhur. Fiz. Khim.*, 1950, **24**, 694.

En solution fortement acide (courbes 1 et 2 de la figure 1) a lieu uniquement la réduction directe des ions hydrogène (le domaine étudié étant celui des faibles densités de courant). Cette réduction dépend du *p*H du milieu. L'équation de ces courbes d'après les calculs développés page 238 est :

$$E = B + \frac{0{,}06}{2} \log \frac{(i - i_{H^+})^2}{(-i)}.$$

Or en milieu fortement acide, la concentration des ions hydrogène en solution est très élevée donc i_{H^+} courant de diffusion des ions hydrogène est très supérieur à i ; l'équation des courbes intensité-potentiel se simplifie et devient :

$$E = B - 0{,}06\ pH - \frac{0{,}06}{2} \log (-i).$$

Nous avons étudié la fonction $E = f\ [\log (-i)]$ correspondant à la courbe intensité-potentiel de réduction d'une solution d'acide fort (acide chlorhydrique 0,1 molaire). La courbe expérimentale obtenue est une droite de coefficient angulaire — 33 mV/unité de log, la valeur théorique à la température ordinaire étant — 30 mV/unité de log.

Lorsque la solution étudiée est faiblement acide (courbes 3 et 4 de la figure 1), il est possible de mettre en évidence la réduction successive des ions hydrogène et celle de l'eau. Les courbes 3 et 4 de la figure 1 présentent un palier dont la hauteur est proportionnelle à la concentration des ions hydrogène en solution puis une partie rapidement descendante se confondant avec la courbe obtenue en milieu neutre ; cette dernière partie correspond à la réduction directe de l'eau. La courbe intensité-potentiel d'une solution neutre non tamponnée apparaît alors comme une limite vers laquelle tendent les courbes intensité-potentiel correspondant à des solutions acides de plus en plus diluées. L'équation des courbes intensité-potentiel d'une solution acide est d'après ci-dessus :

$$E = B + \frac{0{,}06}{2} \log \frac{(i - i_{H^+})^2}{(-i)}.$$

Dans le cas d'une solution faiblement acide i et i_{H^+} sont du même ordre de grandeur. Nous avons étudié la fonction :

$$E = f\left[\log \frac{(i - i_{H^+})^2}{(-i)}\right]$$

correspondant à la courbe intensité-potentiel de réduction d'une solution diluée d'acide fort (acide chlorhydrique 0,001 molaire). La courbe expérimentale obtenue est une droite de coefficient angulaire 32 mV/unité de log, la valeur théorique à la température ordinaire étant 30 mV/unité de log.

En milieu alcalin, la concentration des ions hydrogène en solution est extrêmement faible et seule la réduction directe de l'eau suivant (2) a lieu avec une vitesse notable ; cette réduction est fonction du pH (courbes 5, 6 et 7 de la figure 1).

L'équation de ces courbes est de la forme :

$$E = A - \frac{0,06}{2} \log (i_{HO^-} - i)^2(-i).$$

Or en milieu fortement alcalin, la concentration des ions hydroxyde en solution est très élevée donc i_{HO^-} courant de diffusion des ions hydroxyde est très supérieur à i ; l'équation des courbes intensité-potentiel se simplifie et devient :

$$E = B - 0,06\ pH - \frac{0,06}{2} \log (-i).$$

Nous avons étudié la fonction $E = f[\log (-i)]$ correspondant à la courbe intensité-potentiel de réduction d'une solution de base forte (soude 0,1 molaire). La courbe expérimentale obtenue est une droite de coefficient angulaire — 32 mV/unité de log, la valeur théorique à la température ordinaire étant — 30 mV/unité de log.

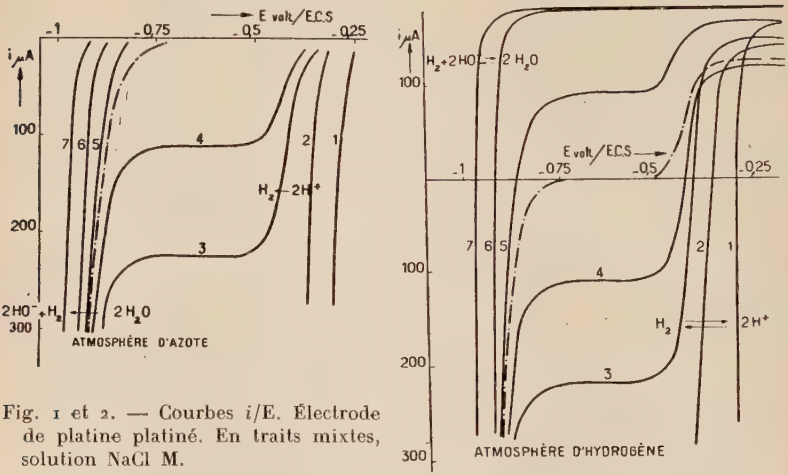


Fig. 1 et 2. — Courbes i/E. Électrode de platine platiné. En traits mixtes, solution NaCl M.

1, 2, 3 et 4 : HCl (0,1 M ; 0,01 M ; 0,001 M ; 0,0005 M), NaCl M.
5, 6 et 7 : NaOH (0,001 M ; 0,01 M ; 0,1 M), NaCl M.

— En présence d'hydrogène. — Nous avons examiné également la réduction de l'eau et des ions hydrogène dans des solutions saturées d'hydrogène à la pression atmosphérique (faisceau de courbes de la figure 2). Cette figure montre les vagues d'oxydation anodique de l'hydro-

gène dissous en différents milieux (pH 1 à 13). La présence d'hydrogène en solution permet de mettre en évidence les différentes possibilités de limitation du courant anodique prévues par le calcul. Les équations des courbes intensité-potentiel proposées page 239 sont justifiées par nos résultats expérimentaux.

En milieu neutre, dans le cas d'une solution non tamponnée, l'analyse de la courbe intensité-potentiel obtenue (courbe —•— de la figure 2) montre que : *en réduction* il n'y a pas limitation du courant cathodique ; la réduction de l'eau a lieu suivant la réaction (2) :

$$2H_2O + 2e \rightleftarrows H_2 + 2HO^-, \qquad (2)$$

la partie cathodique de la courbe intensité-potentiel a pour équation :

$$E = A - \frac{0{,}06}{2} \log (-i)^2(i_{H_2} - i)$$

car i_{HO^-} courant de diffusion des ions hydroxyde est négligeable devant i. Expérimentalement, les variations de E en fonction de $\log (-i)^2(i_{H_2} - i)$ sont linéaires ; la droite obtenue a pour coefficient angulaire — 30 mV/unité de log, la valeur théorique à la température ordinaire étant — 30 mV/unité de log.

L'oxydation de l'hydrogène suivant la réaction (2) avec une densité de courant notable est impossible car la concentration des ions hydroxyde en solution est trop faible ; elle a lieu alors suivant la réaction (1) :

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e \qquad (1)$$

et le courant anodique est limité par la diffusion de l'hydrogène dissous. Le calcul conduit à l'équation suivante pour la partie anodique de la courbe intensité-potentiel :

$$E = B + \frac{0{,}06}{2} \log \frac{(i)^2}{(i_{H_2} - i)}$$

car i_{H^+} courant de diffusion des ions hydrogène est négligeable devant i. Expérimentalement, les variations de E en fonction de $\log (+i)^2/(i_{H_2} - i)$ sont linéaires : la droite obtenue a pour coefficient angulaire 33 mV/unité de log, la valeur théorique à la température ordinaire étant 30 mV/unité de log.

En milieu acide, la réaction d'oxydo-réduction à considérer est :

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e.$$

L'équation de la courbe intensité-potentiel correspondante est :

$$E = B + \frac{0{,}06}{2} \log \frac{(i - i_{H^+})^2}{(i_{H_2} - i)}.$$

Si la concentration des ions hydrogène en solution est très élevée, i_{H+} courant de diffusion des ions hydrogène est très grand devant i ; l'équation se simplifie et devient :

$$E = B + 0{,}06 \log k_{H+} - 0{,}06\ pH - \frac{0{,}06}{2} \log (i_{H_2} - i).$$

Nous avons étudié la fonction $E = f \log [(i_{H_2} - i)]$ correspondant à la courbe intensité-potentiel globale (parties cathodique et anodique) d'une solution d'acide fort (acide chlorhydrique 0,1 molaire). La courbe expérimentale obtenue est une droite de coefficient angulaire — 34 mV/unité de log, la valeur théorique à la température ordinaire étant — 30 mV/unité de log.

En milieu alcalin, il faut considérer la réaction électrochimique :

$$H_2 + 2HO^- \rightleftarrows 2H_2O + 2e$$

il existe alors deux possibilités de limitation de l'intensité anodique, l'une due à la diffusion de l'hydrogène dissous, l'autre à la diffusion des ions hydroxyde si la solution est suffisamment peu concentrée en ions hydroxyde. Dans ce dernier cas, la partie anodique de la courbe intensité-potentiel se compose de deux vagues successives : une première vague dont la hauteur est proportionnelle à la concentration des ions hydroxyde en solution, correspond à la réaction (2) et une seconde dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de l'hydrogène dissous, correspond à la réaction (1) et démarre au même potentiel que la vague d'oxydation de l'hydrogène en milieu neutre (courbe 5 de la figure 2).

La courbe intensité-potentiel correspondant à la réaction (2) a pour équation :

$$E = A - \frac{0{,}06}{2} \log (i_{HO^-} - i)^2 (i_{H_2} - i).$$

Or, en milieu fortement alcalin, la concentration des ions hydroxyde en solution est très élevée donc i_{HO^-} courant de diffusion des ions hydroxyde est très grand devant i ; l'équation se simplifie et devient :

$$E = A - 0{,}06 \log (i_{HO^-}) - \frac{0{,}06}{2} \log (i_{H_2} - i).$$

Nous avons étudié la fonction $E = f [\log (i_{H_2} - i)]$ correspondant à la courbe intensité-potentiel globale (parties cathodique et anodique) d'une solution de base forte (soude 0,1 molaire). La courbe expérimentale obtenue est une droite de coefficient angulaire — 34 mV/unité de log, la valeur théorique à la température ordinaire étant — 30 mV/unité de log.

Mesure du pH avec une électrode à hydrogène. — La considération du faisceau de courbes de la figure 2 permet de prévoir les limites de fonctionnement de l'électrode à hydrogène. En effet, il est logique de supposer que, comme nos expériences le confirment, le potentiel d'équilibre à courant nul est d'autant plus rapidement atteint que les intensités anodique et cathodique correspondant à ce potentiel sont plus élevées. Au point de vue graphique, ceci se traduit par une intersection plus ou moins bien définie des courbes intensité-potentiel avec la droite des courants nuls.

En milieu acide, lorsque la concentration des ions H^+ en solution varie, la hauteur du palier de diffusion cathodique correspondant à la réduction de H^+ reste proportionnelle à la concentration des ions H^+. Pour une concentration d'acide fort inférieure à 0,00005 M, l'intensité du courant de diffusion est de l'ordre de grandeur du courant résiduel (courant dû principalement aux impuretés électrolysables des solutions) et le potentiel d'équilibre de l'électrode à hydrogène est mal défini et non reproductible.

Parallèlement, en milieu alcalin, la hauteur du premier palier de diffusion anodique correspondant à l'oxydation de H_2 reste proportionnelle à la concentration des ions HO^-. Pour une concentration de base forte inférieure à 0,0001 M l'intensité du courant de diffusion est de l'ordre de grandeur du courant résiduel et la mesure d'un potentiel d'équilibre dans ces conditions n'a pas grande signification.

Ce n'est qu'en milieu suffisamment tamponné que l'électrode à hydrogène peut fonctionner correctement.

Conclusions. — Les courbes intensité-potentiel à une électrode de platine platiné du système H_2/H^+ peuvent être interprétées en admettant l'existence de deux réactions électrochimiques distinctes :

$$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$$
$$2H_2O + 2e \rightleftarrows H_2 + 2HO^-.$$

Nos résultats expérimentaux sont en accord avec les hypothèses suivantes utilisées pour le calcul des courbes intensité-potentiel :

— les réactions électrochimiques (1) et (2) sont rapides en présence de platine platiné.

— les vitesses de dissociation et de recombinaison du complexe H_2O sont très grandes devant les vitesses des réactions électrochimiques à l'électrode ce qui revient à dire que les lois de l'équilibre chimique sont valables à l'électrode.

Par ailleurs, nos résultats mettent en évidence les limites de fonctionnement de l'électrode à hydrogène.

Étude de la réduction électrochimique des acides faibles et des mélanges-tampons. — Dans le chapitre précédent, nous nous étions limité à la réduction électrochimique de solutions d'acide fort ou de base forte plus ou moins diluées, en d'autres termes, les solutions considérées ne contenaient que des ions H^+ ou HO^- et le système oxydo-réducteur H_2/H^+ ne faisait intervenir que les ions de l'eau. Nous avons essayé de généraliser les résultats obtenus précédemment au cas où les solutions électrolysables contiennent différentes bases, autres que HO^-.

Equation des courbes intensité-potentiel. — Dans tout ce qui suit, nous supposons, comme nos résultats expérimentaux le justifient que :

— toutes les réactions électrochimiques mises en jeu sont rapides en présence de platine platiné (cf. p. 237),

— les différentes bases complexant H^+ ne sont pas électroactives c'est-à-dire électrolysables sur platine platiné,

— les vitesses de dissociation et de recombinaison des différents couples acides-bases sont suffisamment grandes devant les vitesses de diffusion des ions et des molécules à l'électrode pour ne pas intervenir dans la cinétique du processus électrochimique,

— la réaction électrochimique globale à considérer est :

$$2HA + 2e \rightleftarrows H_2 + 2A^-. \qquad (3)$$

Pour établir l'équation de la courbe intensité-potentiel correspondant à la réaction (3), nous supposerons comme page 237 que seul le phénomène de diffusion des espèces chimiques mises en jeu intervient pour limiter la vitesse d'électrolyse ([7]) ([8]) ; cette hypothèse est justifiée par les conditions expérimentales réalisées dans cette étude : utilisation d'un électrolyte indifférent concentré (molaire) dont les ions assurent pratiquement la totalité de la migration ; tracé des courbes intensité-potentiel avec une électrode fixe en solution agitée à vitesse constante donc en régime de convection constant.

Si la concentration des ions H^+ libres en solution est suffisamment faible pour que le courant d'électrolyse dû à leur réduction directe suivant la réaction (1) :

$$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$$

soit négligeable au potentiel considéré, nous pouvons uniquement considérer la réaction (3) :

([7]) I. M. Kolthoff et J. J. Lingane, *Polarography*, Interscience Publishers, New York, 1952, p. 243.

([8]) P. Rüetschi et G. Trümpler, *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 1021, 1486, 1957.

$$2HA + 2e \rightleftarrows H_2 + 2A^-.$$

En supposant cette réaction électrochimique rapide et les concentrations égales aux activités, le potentiel d'électrode est donné par la relation de Nernst :

$$E = E_0'' + \frac{RT}{2F} \operatorname{Log} \frac{| HA |_e^2}{| A^- |_e^2 | H_2 |_e}.$$

Dans cette équation, E_0'' est le potentiel normal du système (3) ; $| HA |_e$, $| A^- |_e$ et $| H_2 |_e$ les concentrations de l'acide HA, de la base A^- et de l'hydrogène dissous au voisinage de l'électrode.

Soient les expressions de la densité du courant d'électrolyse :

$$\begin{aligned} i &= k_{HA} [| HA |_e - | HA |_s] \\ i &= k_{A^-} [| A^- |_s - | A^- |_e] \\ i &= k_{H_2} [| H_2 |_s - | H_2 |_e] \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned} i_{HA} &= -k_{HA} | HA |_s \\ i_{A^-} &= k_{A^-} | A^- |_s \\ i_{H_2} &= k_{H_2} | H_2 |_s. \end{aligned}$$

Dans ces équations, i_{HA}, i_{A^-} et i_{H_2} sont les densités des courants de diffusion, k_{HA}, k_{A^-} et k_{H_2} les coefficients de diffusion, $| HA |_s$, $| A^- |_s$ et $| H_2 |_s$ les concentrations au sein de la solution de l'acide HA, de la base A^- et de l'hydrogène dissous.

D'où l'expression de la courbe intensité-potentiel :

$$E = E_0'' + \frac{RT}{2F} \operatorname{Log} \frac{k_{H_2}(k_{A^-})^2}{(k_{HA})^2} + \frac{RT}{2F} \operatorname{Log} \frac{(i - i_{HA})^2}{(i_{A^-} - i)^2 (i_{H_2} - i)}. \qquad (3)$$

E_0 potentiel normal du système (1) et E_0'' potentiel normal du système (3) ne sont pas indépendants ; en effet, si nous supposons que les vitesses de dissociation et de recombinaison du couple acide-base HA/A^- sont grandes devant les vitesses des réactions électrochimiques mises en jeu, il y a équilibre chimique entre les ions présents au voisinage de l'électrode et nous pouvons appliquer la loi d'action de masses soit :

$$\frac{| H^+ |_e | A^- |_e}{| HA |_e} = K_A$$

K_A désignant la constante d'acidité du couple HA/A^-.

Le potentiel d'électrode est donné par les relations :

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \operatorname{Log} \frac{| H^+ |_e^2}{| H_2 |_e} = E_0'' + \frac{RT}{2F} \operatorname{Log} \frac{| HA |_e^2}{| A^- |_e^2 | H_2 |_e}$$

d'où :

$$E_0'' = E_0 + \frac{RT}{F} \text{Log } K_A = E_0 - 0{,}06\, pK_A \text{ à } 20^\circ \text{ C.}$$

Donc :

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \text{Log } K_A + \frac{RT}{2F} \text{Log} \frac{k_{H_2}(k_{A^-})^2}{(k_{HA})^2} + \frac{RT}{2F} \text{Log} \frac{(i - i_{HA})^2}{(i_{A^-} - i)^2 (i_{H_2} - i)}.$$

Dans le cas particulier où le couple HA/A^- n'est autre que HOH/HO^-, nous avions obtenu l'équation suivante :

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \text{Log } K_{H_2O} + \frac{RT}{2F} \text{Log } k_{H_2}(k_{HO^-})^2 - \frac{RT}{2F} \text{Log } (i_{HO^-} - i)^2 (i_{H_2} - i).$$

Résultats expérimentaux. — Nous avons limité notre étude expérimentale à quelques cas-types rencontrés le plus souvent. Nous avons successivement considéré :

— des solutions de mélanges-tampons $| A^- |_s \neq | HA |_s$ de natures et de concentrations variables, en présence ou non d'hydrogène ;

— des solutions d'un acide faible de concentration variable en présence ou non d'ions H^+ libres ;

— des solutions d'un acide très faible de concentration constante en présence de la base correspondante de concentration variable.

Nos résultats expérimentaux justifient les équations proposées des courbes intensité-potentiel.

Cas des mélanges-tampons. — a) *En l'absence d'hydrogène.* — Les courbes intensité-potentiel cathodiques de différents mélanges-tampons (acétique-phosphorique-borique) sont reproduites figure 3 ainsi que la courbe intensité-potentiel correspondant à la réduction d'une solution neutre non tamponnée (chlorure de sodium molaire). Nous avons vérifié (p. 240) que la position et la forme de cette dernière correspondaient à la réduction directe de l'eau suivant la réaction :

$$2H_2O + 2e \rightleftarrows H_2 + 2HO^-$$

la quantité d'ions H^+ libres en solution étant insuffisante pour que leur réduction donne lieu à un courant notable.

En milieu tamponné, en l'absence d'une quantité importante d'ions hydrogène en solution (ce qui est le cas des solutions étudiées car les couples acides-bases mis en jeu ont tous un pK_A suffisamment grand pour que cette condition soit réalisée), la réaction électrochimique à considérer est la réaction (3) :

$$2HA + 2e \rightleftarrows H_2 + 2A^-.$$

L'équation des courbes intensité-potentiel correspondantes est d'après page 247 :

$$E = C + \frac{0{,}06}{2} \log \frac{(i - i_{HA})^2}{(i_{A^-} - i)^2 (i_{H_2} - i)} .$$

Dans le cas d'une solution fortement concentrée en mélange-tampon, i_{HA} et i_{A^-} courants de diffusion de l'acide HA et de la base A^- sont très importants et i devient négligeable à la fois devant i_{HA} et i_{A^-} ; l'équation des courbes intensité-potentiel se simplifie et devient :

$$E = C + 0{,}06 \log \frac{-i_{HA}}{i_{A^-}} - \frac{0{,}06}{2} \log (-i).$$

Nous avons étudié la fonction $E = f[\log(-i)]$ pour différents mélanges-tampons. Les courbes expérimentales obtenues sont des droites de coefficient angulaire : — 32 mV/unité de log pour un tampon acétique 0,1 M ; — 32 mV/unité de log pour un tampon phosphorique 0,1 M ; — 34 mV/unité de log pour un tampon borique 0,1 M ; la valeur théorique à la température ordinaire étant de — 30 mV/unité de log.

Lorsque la concentration du mélange-tampon en solution diminue et que i et i_{HA} deviennent du même ordre de grandeur, il est possible de mettre en évidence la réduction successive des ions H^+ complexés par A^- (réduction de HA limitée par la diffusion de HA) et celle des ions H^+ complexés par HO^- (réduction de H_2O). Ainsi, la courbe 5 de la figure 3 (tampon acétique 0,001 M) présente un palier dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de l'acide acétique en solution et une partie verticale qui se confond avec la courbe obtenue en milieu neutre : cette partie correspond à la réduction directe de l'eau.

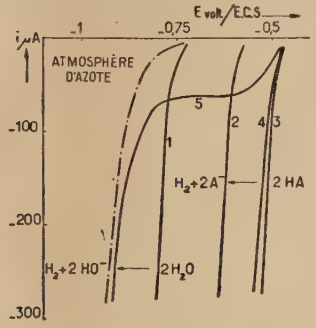


Fig. 3 et 4. — Courbes i/E. Électrode de platine platiné. En traits mixtes, solution NaCl M.

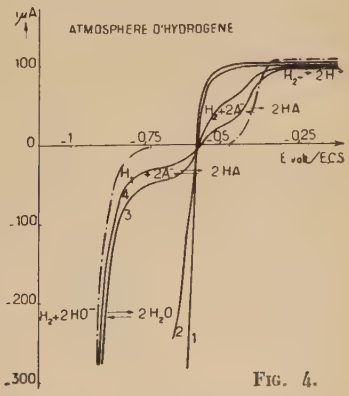


Fig. 4.

Fig. 3. — 1 : tampon borique 0,1 M ; NaCl M ; pH 9. — 2 : tampon phosphorique 0,1 M ; NaCl M ; pH 6,2. — 3, 4 et 5 : tampon acétique (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M) ; NaCl M ; pH 4,5.

Fig. 4. — 1, 2, 3 et 4 : tampon phosphorique (0,1 M, 0,01 M, 0,002 M, 0,001 M) ; NaCl M.

b) *En présence d'hydrogène.* — Nous avons reproduit sur la figure 4 les courbes intensité-potentiel relatives à une solution neutre non tamponnée (chlorure de sodium M) et celles relatives à des solutions de tampon phosphorique de concentration variable (0,001 à 0,1 M).

En milieu non tamponné, nous avons vérifié (p. 243) que : la réduction de l'eau a lieu suivant la réaction :

$$2H_2O + 2e \rightleftarrows H_2 + 2HO^-$$

sans limitation du courant cathodique ; l'oxydation de l'hydrogène a lieu suivant la réaction :

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e$$

avec limitation du courant anodique par la diffusion de l'hydrogène dissous.

Dans le cas d'un mélange-tampon la réaction électrochimique à envisager est :

$$2HA + 2e \rightleftarrows H_2 + 2A^-.$$

L'équation des courbes intensité-potentiel correspondante est (cf. p. 247) :

$$E = C + \frac{0,06}{2} \log \frac{(i - i_{HA})^2}{(i_{A^-} - i)^2 (i_{H_2} - i)}.$$

Le courant anodique peut être limité soit par la diffusion de H_2 soit par celle de A^- si la solution est suffisamment peu concentrée en A^-. Le courant cathodique lui est éventuellement limité par la diffusion de HA.

Dans le cas d'une solution fortement concentrée en mélange-tampon, i_{HA} et i_{A^-} courants de diffusion de l'acide HA et de la base A^- sont très importants et i devient négligeable à la fois devant i_{HA} et i_{A^-} ; l'équation des courbes intensité-potentiel se simplifie :

$$E = C + 0,06 \log \frac{-i_{HA}}{i_{A^-}} - \frac{0,06}{2} \log (i_{H_2} - i).$$

Nous avons étudié la fonction $E = f[\log (i_{H_2} - i)]$ correspondant à la courbe intensité-potentiel globale (parties cathodique et anodique) d'une solution concentrée de tampon phosphorique (0,1 M). La courbe expérimentale obtenue est une droite de coefficient angulaire — 32 mV/unité de log, la valeur théorique à la température ordinaire étant — 30 mV/unité de log.

Dans le cas d'une solution peu concentrée en mélange-tampon, i, i_{HA} et i_{A^-} sont du même ordre de grandeur et il est possible de mettre en évidence : *du côté cathodique* à la fois la réduction des ions H^+ complexés par A^- (réduction de HA), limitée par la diffusion de HA et celle des ions H^+ complexés par HO^- (réduction de H_2O) ; *du côté anodique* à la fois l'oxydation de l'hydrogène limitée par la diffusion de A^- (réaction 3) et par la diffusion de H_2 (réaction 1).

Ainsi, les courbes 3 et 4 de la figure 4 (tampon phosphorique 0,001 et 0,002 M) présentent du côté cathodique un palier dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de $H_2PO_4^-$ en solution, du côté anodique une première vague dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de HPO_4^{2-} en solution et une seconde vague qui se confond avec la vague unique obtenue en milieu neutre non tamponné et correspond à l'oxydation de H_2 en milieu non complexant.

Remarque. — Lorsque la concentration du tampon devient inférieure à 0,0002 M, les courants de diffusion de HA et de A^- sont du même ordre de grandeur que le courant résiduel et la courbe intensité-potentiel d'une telle solution devient identique à celle d'une solution neutre non tamponnée (courbe en traits mixtes de la figure 4). Le potentiel d'équilibre de l'électrode à hydrogène oscille à l'intérieur d'une zone de 250 mV, il est mal défini et non reproductible.

Cas d'un acide faible. — Nous avons voulu montrer sur un cas particulier que les courbes intensité-potentiel pouvaient permettre de différencier dans un mélange un acide fort d'un acide faible. En solution aqueuse, il est difficile de mettre en évidence la réduction des ions H^+ libres et indépendamment celle des ions H^+ complexés par une base A^- ; en effet, si l'acide faible a un pK_A trop petit (cas de l'acide acétique de pK_A 4,8), il se dissocie en solution en donnant une quantité non négligeable d'ions H^+ libres ; inversement, si l'acide faible a un pK_A trop élevé (cas de l'acide borique de pK_A 9,2), il ne se différencie pas suffisamment de l'acide H_2O pour que la vague due à la réduction de HA soit visible. L'utilisation du cation pyridinium (pK_A 5,2) nous a permis de vérifier les hypothèses avancées. Les courbes intensité-potentiel de solutions de chlorhydrate de pyridinium (0,003 et 0,006 M) en présence d'hydrogène sont reproduites figure 5. Le cation pyridinium est un acide suffisamment faible (pK_A 5,2) pour que de telles solutions ne contiennent qu'une quantité négligeable d'ions H^+ libres (de 0,0001 à 0,0002 M).

Dans ces conditions, la seule réaction électrochimique à envisager est la réaction :

$$2HA + 2e \rightleftarrows H_2 + 2A^-$$

et les courbes intensité-potentiel cathodiques correspondantes ont pour équation (i_A étant négligeable devant i) :

$$E = C + \frac{0,06}{2} \log \frac{(i - i_{HA})^2}{(-i)^2(i_{H_2} - i)} .$$

Expérimentalement, les variations de E en fonction de $\log \frac{(i - i_{HA})^2}{(-i)^2(i_{H_2} - i)}$ sont linéaires ; les droites obtenues ont pour coefficient angulaire res-

pectif 30 et 32 mV/unité de log, la valeur théorique à la température ordinaire étant + 30 mV/unité de log.

Lorsque la solution contient à la fois un acide faible (le cation pyridinium) et des ions H^+ libres fournis par un acide fort (l'acide chlorhydrique), la courbe intensité-potentiel cathodique est la somme des courbes cathodiques de la solution de l'acide faible seul et de la solution de l'acide fort seul ; les ions H^+ libres et les ions H^+ complexés étant réduits indépendamment. Les courbes expérimentales (courbes 1, 3 et 4 de la figure 5) confirment cette hypothèse.

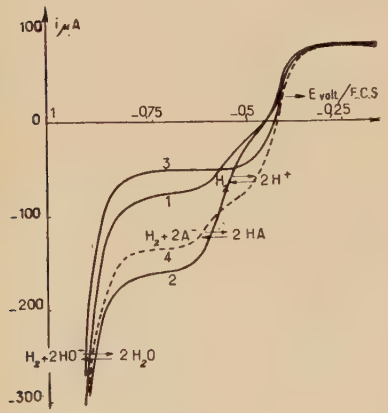


Fig. 5.

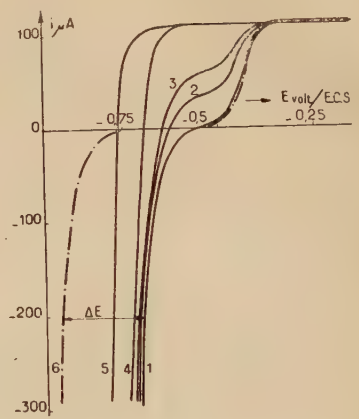


Fig. 6.

Fig. 5 et 6. — Courbes i/E anodiques et cathodiques. Atmosphère d'hydrogène. Électrode de platine platiné.

Fig. 5. — 1 et 2 : chlorhydrate de pyridinium (0,003 M et 0,006 M) ; NaCl M. — 3 : HCl 0,0007 M ; NaCl M. — 4 : chlorhydrate de pyridinium 0,003 M ; HCl 0,0007 M ; NaCl M.

Fig. 6. — 1, 2, 3 et 4 : acide borique (0,1 M, NaCl M ; 0,099 M, borate de sodium 0,001 M, NaCl M ; 0,098 M, borate de sodium 0,002 M, NaCl M ; 0,09 M, borate de sodium 0,01 M, NaCl M). — 5 : tampon borique 0,1 M ; NaCl M. — 6 : NaCl M.

Cas d'un acide faible en présence de la base correspondante. — Nous avons étudié les courbes intensité-potentiel de solutions d'acide borique et de borate en présence d'hydrogène (fig. 6). Lorsque la solution contient uniquement de l'acide borique, acide très faible ($pK_A = 9,2$), la quantité d'ions H^+ libres en solution est négligeable et la seule réaction de réduction à envisager est :

$$2HBO_2 + 2e \rightleftarrows H_2 + 2BO_2^-.$$

La partie cathodique de la courbe intensité-potentiel a donc pour équation (cf. p. 247) :

$$E = C + \frac{0{,}06}{2} \log \frac{(i - i_{HBO_2})^2}{(-i)^2(i_{H_2} - i)}$$

car $i_{BO_2^-}$ courant de diffusion des ions BO_2^- est négligeable devant i.

Si la solution est suffisamment concentrée en HBO_2, i_{HBO_2} courant de diffusion de HBO_2 est très grand devant i ; l'équation se simplifie et devient :

$$E = C + 0{,}06 \log (i_{HBO_2}) - \frac{0{,}06}{2} \log (-i)^2(i_{H_2} - i).$$

La courbe de réduction d'une solution concentrée d'acide borique est donc parallèle à la courbe de réduction de l'eau. La distance entre les deux courbes, fonction de la stabilité relative des deux complexes HBO_2 et H_2O est donnée par la formule ci-dessous obtenue par soustraction des équations (2) (cf. p. 239) et (3) (cf. p. 247) :

$$\Delta E = 0{,}06 \left[(pK_{H_2O} - pK_{HBO_2}) + \log | HBO_2 |_s + \log \frac{k_{BO_2^-}}{k_{HO^-}} \right].$$

En estimant, d'après les mesures expérimentales, le rapport

$$\frac{k_{BO_2^-}}{k_{HO^-}} \text{ à } 0{,}5,$$

$\Delta E = 0{,}210$ V à 20° C lorsque $| HBO_2 | = 0{,}1$.

Expérimentalement, nous avons trouvé pour ΔE la valeur 0,215 V.

Pour la partie anodique de la courbe intensité-potentiel correspondant à une solution d'acide borique, il faut envisager uniquement une oxydation de l'hydrogène suivant la réaction (1) car la quantité d'ions BO_2^- en solution est trop faible pour que puisse avoir lieu la réaction (3).

La partie anodique de la courbe a donc pour équation :

$$E = B + \frac{0{,}06}{2} \log \frac{(i)^2}{(i_{H_2} - i)}$$

car i_{H^+} courant de diffusion des ions H^+ libres est négligeable devant i.

Expérimentalement, nous avons vérifié les équations proposées pour les courbes cathodique et anodique dans le cas d'une solution d'acide borique 0,1 M ; la fonction $E = f[\log (-i)^2(i_{H_2} - i)]$ est linéaire pour la partie cathodique (coefficient angulaire -32 mV/unité de log). La fonction $E = f\left[\log \frac{(i)^2}{(i_{H_2} - i)}\right]$ est linéaire pour la partie anodique (coefficient angulaire $+32$ mV/unité de log).

Lorsque les solutions d'acide borique contiennent une petite quantité

de borate (courbes 2 et 3 de la figure 6), il est possible de mettre en évidence deux réactions successives d'oxydation de l'hydrogène, soit :

$$H_2 + 2BO_2^- \rightleftarrows 2HBO_2 + 2e$$

et :

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e.$$

La hauteur de la première vague est proportionnelle à la concentration de BO_2^- en solution et celle de la seconde à la concentration de l'hydrogène dissous.

Lorsque la concentration en BO_2^- croît, la courbe intensité potentiel anodique ne présente plus qu'une seule vague correspondant à la réaction (1), vague dont la hauteur est proportionnelle à la concentration en solution de l'hydrogène dissous.

Conclusions. — Les courbes intensité-potentiel à une électrode de platine platiné de solutions d'acides faibles ou de mélanges-tampons peuvent être interprétées en admettant l'existence d'une réaction électrochimique du type :

$$2HA + 2e \rightleftarrows H_2 + 2A^-.$$

Cette réaction peut être considérée comme la résultante de deux réactions distinctes, l'une électrochimique : réduction de H^+ libre, l'autre chimique : équilibre acide-base.

Nos résultats expérimentaux sont en accord avec les hypothèses suivantes utilisées pour le calcul des courbes intensité-potentiel :

— le système oxydo réducteur H_2/H^+ est rapide en présence de platine platiné ;

— les lois de l'équilibre chimique sont valables au voisinage de l'électrode.

Par ailleurs, nos résultats mettent en évidence les conditions de fonctionnement correct de l'électrode à hydrogène.

Annexe expérimentale : Tracé des courbes intensité-potentiel. — **Montage.** — Nous avons utilisé le montage classique à trois électrodes comprenant : un circuit d'électrolyse ; un circuit de mesure du potentiel de l'électrode indicatrice.

Le galvanomètre du circuit d'électro'yse est un appareil Sefram type LTA 1 qui permet de mesurer des intensités de courant comprises entre 0,05 et 1 500 μA (sensibilité maximum 0,0025 μA/mm). Le potentiomètre du circuit de mesure est un appareil Meci type VS qui permet de mesurer des différences de potentiel comprises entre — 1 400 et

+ 1 400 mV à 1 mV près. Un potentiostat Telec permet de stabiliser le potentiel de l'électrode indicatrice durant l'électrolyse. La tension du circuit d'électrolyse est fournie par une boîte de polarisation Tacussel.

Pour obtenir un état stationnaire, nous avons constaté qu'il est nécessaire d'attendre un certain temps après la variation du potentiel. Pour une variation de potentiel de 20 mV, l'état de régime est atteint au bout de 2 minutes.

Toutes les courbes présentées ont été obtenues dans ces conditions.

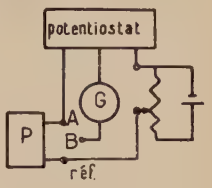


schéma 13.

Electrodes. — L'*électrode indicatrice* est un fil de platine soudé à l'extrémité d'un tube de verre. L'âme de platine a environ 0,8 mm de diamètre et 5 mm de longueur. Le platinage est réalisé électrolytiquement, l'électrode étant placée au centre d'un creuset de platine servant d'anode. Composition du bain électrolytique : eau distillée : 30 ml ; tétrachlorure de platine : 1 g ; acétate de plomb : 8 mg. Densité de courant : 0,05 A/cm². Durée : 5 minutes.

L'électrode indicatrice est platinée avant chaque tracé de courbe après nettoyage par l'eau régale chaude.

L'*électrode de référence* est une électrode au calomel plongeant dans une solution saturée de chlorure de potassium ; la jonction avec la cellule d'électrolyse est assurée soit par un pont d'agar-agar au chlorure de potassium, soit par un double pont d'agar-agar au perchlorate de sodium dans le cas où la solution étudiée contient des ions perchlorate.

Cellule d'électrolyse. — Une tubulure terminée par un disque de verre fritté (porosité 1) permet d'envoyer un courant gazeux dans les solutions : soit un courant d'azote (contenant moins de 0,1 p. 100 d'oxygène) afin d'éliminer l'oxygène dissous ; soit un courant d'hydrogène préalablement débarrassé d'oxygène par barbotage dans une solution de sulfate vanadeux. Le courant gazeux est maintenu au-dessus de la solution pendant le tracé des courbes intensité-potentiel. La durée du barbotage est de 30 minutes environ. La solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique dont l'aimant tourne à une vitesse sensiblement constante.

Préparation des solutions. — Tous les produits utilisés sont des produits Prolabo pour analyses, sauf le perchlorate de sodium (pur Prolabo).

CHAPITRE II

Applications analytiques des propriétés électrochimiques de l'eau.

Nous nous proposons, connaissant les courbes intensité-potentiel de l'eau et de ses ions à diverses électrodes d'envisager les différentes applications possibles en analyse. Ces possibilités étant fort nombreuses, nous n'avons envisagé ici que l'utilisation de deux sortes d'électrodes : platine platiné et platine poli Nous avons été guidé dans ce choix par les considérations suivantes : l'électrode de platine platiné se comporte le plus souvent comme une électrode idéale, de nombreux systèmes oxydo-réducteurs sont en effet rapides à cette électrode ; elle est de plus d'une grande reproductibilité moyennant certaines précautions expérimentales ; l'électrode de platine poli est, elle, plus pratique à utiliser et d'un usage courant au laboratoire.

Au chapitre précédent, nous avons étudié uniquement les courbes intensité-potentiel du système H_2/H^+, mais avant d'aborder l'utilisation pratique des résultats expérimentaux obtenus, il est apparu nécessaire d'envisager le comportement d'un autre système oxydo réducteur intervenant également dans l'oxydation et la réduction des solutions aqueuses à savoir : l'oxydation de l'eau et la réduction de l'oxygène dissous. Cette étude, théoriquement fort complexe, a été effectuée ici dans un but essentiellement pratique d'applications analytiques ; nous nous sommes donc limité à une explication qualitative de la forme et de la position des courbes intensité-potentiel obtenues.

Courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'eau et de réduction de l'oxygène. — **Electrode de platine platiné.** — Les systèmes oxydo-réducteurs possibles sont très nombreux car en principe, l'oxygène peut être réduit en eau oxygénée, elle-même réductible en eau, de même l'eau peut être oxydée en eau oxygénée elle-même oxydable en oxygène.

Mais les potentiels normaux des systèmes O_2/H_2O_2 et H_2O_2/H_2O sont respectivement 0,69 et 1,77 V ([9]) ce qui correspond au fait qu'en solution aqueuse, l'eau oxygénée n'existe qu'en faux équilibre. En présence de platine divisé, l'eau oxygénée se dismute très rapidement à tous les *p*H ce qui peut être prévu à l'aide des courbes intensité potentiel ([10]).

([9]) G. Charlot, D. Bézier et J. Courtot, *Potentiels d'oxydo-réduction*, Pergamon Press, 1958.

([10]) J. Corpel, *Thèse*, Paris, 1955.

Les systèmes oxydo-réducteurs à considérer mettent donc uniquement en jeu l'oxygène, l'eau et ses ions.

Réduction de l'oxygène. — Ainsi que D. Winkelman l'a montré [11], la vague de réduction de l'oxygène sur platine platiné correspond à la réduction directe en eau. Suivant l'acidité du milieu, il faut envisager deux réactions :

— en milieu acide :

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O. \qquad (1)$$

— en milieu neutre ou alcalin :

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4HO^-. \qquad (2)$$

Dans le cas d'une solution acide (réaction 1), l'intensité cathodique de la courbe intensité-potentiel correspondante peut être limitée soit par la diffusion de l'oxygène dissous soit par celle de H^+ si la solution est suffisamment peu concentrée en ions H^+. Dans ce dernier cas, la courbe cathodique se compose de deux vagues : une première vague dont la hauteur est proportionnelle à la concentration des ions H^+ en solution et une seconde dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de l'oxygène dissous en solution, correspond à la réaction (2) et démarre au même potentiel que la réduction de l'oxygène en milieu neutre.

Dans le cas d'une solution neutre ou alcaline (réaction 2) le courant cathodique est limité par la diffusion de l'oxygène dissous.

Par ailleurs, en présence d'un acide HA, il faut également considérer la réaction :

$$O_2 + 4HA + 4e \rightarrow 2H_2O + 4A^-. \qquad (3)$$

La courbe intensité-potentiel cathodique correspondante peut également présenter deux vagues : une première dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de l'acide HA en solution et une seconde dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de l'oxygène dissous en solution, correspond à la réaction (2) et démarre au même potentiel que la réduction de l'oxygène en milieu neutre.

Oxydation de l'eau. — Suivant l'acidité du milieu, il faut envisager également deux réactions :

— en milieu alcalin :

$$4HO^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O. \qquad (2')$$

— en milieu acide ou neutre :

$$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+. \qquad (1')$$

---

[11] D. Wineelman, *Z. Elektrochem.*, 1956, **60**, 731.

Ainsi, de même que les ions H^+ peuvent être réduits directement ou par l'intermédiaire de leur complexe H_2O, les ions HO^- peuvent être oxydés directement ou par l'intermédiaire de leur complexe H_2O.

Dans le cas de l'oxydation d'une solution alcaline (réaction 2'), l'intensité anodique de la courbe intensité-potentiel correspondante est limitée par la diffusion des ions HO^-. Si la solution est suffisamment peu concentrée en ions HO^-, il est possible de mettre en évidence l'oxydation successive des ions hydroxyde et celle de l'eau. La courbe anodique se compose d'une vague dont la hauteur est proportionnelle à la concentration des ions HO^- en solution et d'une partie rapidement ascendante correspondant à l'oxydation directe de l'eau suivant (1').

Dans le cas d'une solution acide ou neutre il n'y a pas de limitation du courant anodique, ce qui correspond à l'oxydation de l'eau suivant (1').

Par ailleurs, en présence d'une base A^-, il faut également considérer la réaction :

$$2H_2O + 4A^- - 4e \rightarrow O_2 + 4HA. \qquad (3')$$

La courbe intensité-potentiel correspondante peut également se composer d'une vague dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de la base A^- en solution et d'une partie rapidement ascendante correspondant à l'oxydation de l'eau suivant (1').

Nous avons reproduit figure 7 le diagramme théorique des courbes intensité-potentiel du système O_2/H_2O en le supposant rapide et en considérant pour simplifier, le cas de solutions contenant uniquement de l'oxygène dissous et les ions de l'eau. Pour établir ce diagramme, nous avons fait les mêmes hypothèses que lors du calcul des courbes du système H_2/H^+ (voir chapitre I^{er}) à savoir que le système oxydo-réducteur est rapide en présence de platine platiné et que les lois de l'équilibre chimique sont valables à l'électrode. Nous avons obtenu les équations suivantes :

$$(1) \qquad E = E_0 - \frac{RT}{4F} \operatorname{Log} k_{O_2} (k_{H^+})^4 + \frac{RF}{4F} \operatorname{Log} (i - i_{H^+})^4 (i - i_{O_2}).$$

$$(2) \quad E = E_0 + \frac{RT}{F} \operatorname{Log} K_{H_2O} + \frac{RT}{4F} \operatorname{Log} \frac{(k_{HO^-})^4}{k_{O_2}} + \frac{RT}{4F} \operatorname{Log} \frac{(i - i_{O_2})}{(i_{HO^-} - i)^4}.$$

Les courbes intensité-potentiel observées pratiquement (fig. 8) sont très différentes de celles correspondant à un système rapide.

En milieu acide, les courbes cathodiques présentent un palier correspondant à une limitation du courant d'électrolyse par la diffusion de O_2 puis une partie rapidement descendante correspondant à la réduction des ions hydrogène. Les courbes anodiques n'ont pas de palier de diffusion, elles correspondent à l'oxydation de H_2O.

En milieu alcalin, les courbes cathodiques ont la même allure qu'en milieu acide ; elles correspondent à la réduction de l'oxygène dissous limité par la diffusion de O_2 puis à la réduction directe de H_2O. Les

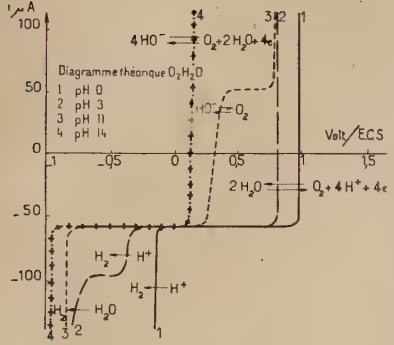


Fig. 7.

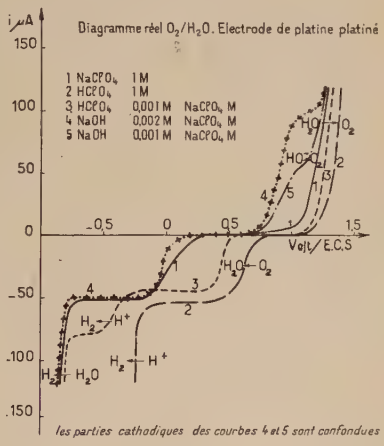


Fig. 8.

courbes anodiques présentent une vague dont la hauteur est proportionnelle à la concentration des ions hydroxyde en solution, vague correspondant à l'oxydation des ions hydroxyde libres suivant :

$$4HO^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O$$

puis une partie rapidement ascendante se confondant avec la courbe obtenue en milieu neutre : cette dernière partie correspond à l'oxydation directe de l'eau suivant :

$$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+.$$

La comparaison des deux faisceaux de courbes théorique et réel montre que :

1° Contrairement à la réduction des ions hydrogène, la réduction de l'oxygène sur platine platiné n'est pas une réaction électrochimique rapide.

2° Les courbes anodique et cathodique sont très distinctes ; pratiquement la courbe d'oxydation de l'eau se situe au même potentiel en présence ou en l'absence d'oxygène en solution ; la réduction de l'oxygène sur platine platiné serait une réaction électrochimique lente.

3° La vague de réduction de l'oxygène dépend du *p*H ; en milieu

tamponné, le potentiel de demi-vague varie comme — 0,06 pH. Si la réaction électrochimique était lente, d'après les équations (1) et (2) :

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O \qquad (1)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4HO^- \qquad (2)$$

on devrait observer qu'en milieu acide, la réduction de l'oxygène dépend du pH d'après (1) et qu'en milieu alcalin, elle en est indépendante d'après (2). En fait, la réaction (2) n'est pas infiniment lente puisque pratiquement la vague de réduction de l'oxygène dépend du pH en milieu alcalin. Nous pouvons donc conclure que le système O_2/H_2O est un système dit « intermédiaire » c'est à-dire ni lent ni rapide et que par conséquent les équations des courbes intensité-potentiel correspondantes sont très complexes. De nombreux schémas cinétiques ont été proposés ([11]) ([12]) mais aucun ne rend parfaitement compte des résultats expérimentaux.

4° En milieu alcalin, il y a successivement oxydation directe des ions hydroxyde puis oxydation de l'eau.

5° La position de la courbe d'oxydation de l'eau (1′) varie très peu avec le pH. Ce résultat confirme l'hypothèse formulée plus haut, le système O_2/H_2O est un système « intermédiaire ».

La conclusion la plus intéressante pratiquement que nous pouvons déduire de nos résultats expérimentaux est que : l'oxydation de l'eau à une électrode de platine platiné peut avoir lieu suivant deux réactions électrochimiques distinctes à savoir :

(1) oxydation des ions hydroxyde suivant :

$$4HO^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O,$$

(2) oxydation directe de l'eau suivant :

$$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+.$$

Electrode de platine poli. — Nous avons vu qu'à l'électrode de platine platiné, les systèmes oxydo-réducteurs ne faisaient pas intervenir l'eau oxygénée ; cette simplification n'est plus légitime dans le cas de l'électrode de platine poli. En effet, H. A. Laitinen et I. M. Kolthoff ont montré ([13]) que la réduction de l'oxygène à une électrode de platine poli donne naissance à de l'eau oxygénée et que les réactions électrochimiques sont lentes.

([12]) R. et H. Gerischer, *Z. physik. Chem.* (N. F.), 1956, **6**, 178.

([13]) H. A. Laitinen et I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.*, 1941, **45**, 1061.

Suivant le pH du milieu, il faut envisager les possibilités suivantes :

$$\begin{cases} O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2 & \text{à } pH < 5 \\ O_2 + 2H_2O + 2e \rightarrow H_2O_2 + 2HO^- & 5 < pH < 12 \\ O_2 + H_2O + 2e \rightarrow HO_2^- + HO^- & \text{à } pH > 12 \end{cases}$$

puis :

$$\begin{cases} H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O & \text{à } pH < 5 \\ H_2O_2 + 2e \rightarrow 2HO^- & 5 < pH < 12 \\ HO_2^- + H_2O + 2e \rightarrow 3HO^- & \text{à } pH < 12 \end{cases}$$

en fait sur platine poli, la seconde série de réactions est à exclure car la réduction de l'eau oxygénée est tellement lente que la réduction de H^+ ou de H_2O (suivant le pH) a lieu avant. Par contre, à l'électrode de mercure (électrode vis-à-vis de laquelle la surtension d'hydrogène est considérable), la réduction de l'oxygène a lieu en deux étapes conformément aux deux schémas proposés ci-dessus ([14]).

Par ailleurs, en présence d'un acide HA, on peut avoir également les réactions :

$$O_2 + 2HA + 2e \rightarrow H_2O_2 + 2A^-$$
$$H_2O_2 + 2HA + 2e \rightarrow 2H_2O + 2A^-$$

mais seule la première a lieu à l'électrode de platine poli.

Les courbes intensité-potentiel obtenues sont reproduites figure 9.

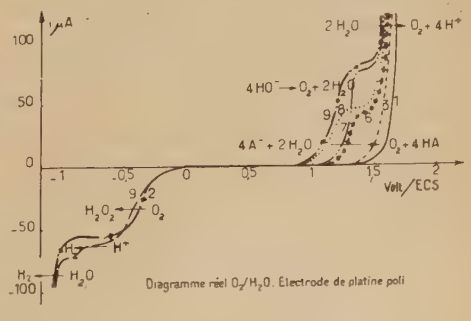


Fig. 9. — 1 : $HClO_4$ 1 M. — 2 : $HClO_4$ 0,001 M, $NaClO_4$ M. — 3 : $NaClO_4$ M. — 4 et 5 : $NaCH_3CO_2$ (0,001 M et 0,002 M), $NaClO_4$ M. — 6 et 7 : $NaBO_2$ (0,001 M et 0,002 M), $NaClO_4$ M. — 8 et 9 : NaOH (0,001 M et 0,002 M), $NaClO_4$ M.

Les parties anodiques des courbes 2, 3, 4 et 5 sont confondues. Les parties cathodiques de toutes les courbes sont pratiquement confondues ; pour plus de clarté sont représentées uniquement 2 et 9.

Les *courbes cathodiques* correspondent à la réduction de l'oxygène dissous en eau oxygénée ; nos résultats expérimentaux sont en accord avec ceux de H. A. Laitinen et I. M. Kolthoff ; la position de la vague de réduction de l'oxygène est indépendante du pH mais sa forme peu reproductible en dépend.

([14]) I. M. Kolthoff et C. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1013.

Les *courbes anodiques* ont la même allure que celles obtenues en présence de platine platiné. Insistons tout spécialement sur l'un des résultats les plus intéressants pratiquement, à savoir : la déformation des courbes d'oxydation de l'eau sous l'influence de différentes bases.

En milieu acide ou neutre, l'oxydation de l'eau a lieu suivant :

$$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$$

mais en présence d'une base A^-, la réaction à considérer devient alors :

$$2H_2O + 4A^- - 4e \rightarrow O_2 + 4HA,$$

la vague anodique correspondante présente un palier dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de la base A^- en solution ; cette propriété ne peut être mise en évidence que pour des couples HA/A^- de pK_A convenable : suffisamment élevé pour que la courbe d'oxydation de H_2O en présence de A^- soit différente de celle d'oxydation de H_2O seule et suffisamment faible pour que la quantité d'ions HO^- libres en solution soit négligeable.

Les courbes intensité-potentiel de solutions d'acétate de sodium (0,001 et 0,002 M) et de borate de sodium (0,001 et 0,002 M) sont reproduites figure 9. La base acétate est très faible ($pK_A = 4,8$) si bien que les courbes d'oxydation de solutions d'acétate ne diffèrent pratiquement pas de la courbe d'oxydation de l'eau. La base borate est, elle, relativement forte ($pK_A = 9,2$) ; les courbes d'oxydation de solutions de borate présentent un palier dont la hauteur est proportionnelle à la concentration du borate en solution puis une partie verticale correspondant à l'oxydation directe de l'eau.

Dans le cas particulier où la base en solution est HO^- nous devons considérer la réaction :

$$4HO^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O.$$

Les courbes intensité-potentiel expérimentales correspondant à l'oxydation de solutions alcalines diluées (soude 0,001 et 0,002 M) sont représentées figure 9. Elles ont exactement la même allure que celles obtenues en présence de platine platiné : elles présentent un palier dont la hauteur est proportionnelle à la concentration des ions hydroxyde en solution puis une partie rapidement ascendante correspondant à l'oxydation directe de l'eau.

Cette double possibilité d'oxydation de l'eau avait déjà été signalée par P. P. Turov et E. M. Skobets ([15]) qui ont constaté l'existence de deux potentiels de décomposition de l'eau suivant le pH du milieu et

---

([15]) P. P. Turov et E. M. Skobets, *Zhur. Fiz. Khim.*, 1950, **24**, 694 ; *C. A.*, 1950, **44**, 10445 f ; P. P. Turov, *Trudy Soveshchaniya Elektrokhim., Akad. Nauk. S. S. S. R. ; Otdel. Khim. Nauk*, 1950-1953, 86 ; *C. A.*, 1955, **49**, 8010 b.

attribué l'un à la dissociation des molécules d'eau et l'autre à la décharge des ions HO^-. Un diagramme complet des courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'eau en milieu tamponné sur l'électrode de platine poli a été récemment établi par M. Convers ([16]).

Applications à des dosages acidimétriques. — La connaissance des courbes intensité-potentiel de l'eau et de ses ions à une électrode de platine platiné et à une électrode de platine poli permet d'envisager de nombreuses applications analytiques. Nous exposerons et nous discuterons tout d'abord des possibilités offertes par l'application de différentes méthodes électrochimiques à des dosages acidimétriques puis les résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

En chimie analytique, les phénomènes d'électrolyse peuvent être utilisés soit pour réaliser quantitativement des réactions électrochimiques (cas de l'électroanalyse et de la coulométrie), soit pour suivre la concentration d'une espèce chimique intervenant dans une réaction (cas de l'ampérométrie, de la potentiométrie et de la voltammétrie).

Nous allons successivement considérer l'utilisation de la coulométrie et des méthodes indicatrices potentiométrique et ampérométrique dans des dosages acidimétriques.

Titrage coulométrique à intensité constante. — La coulométrie à intensité constante a été utilisée pour le dosage des acides et des bases par différents auteurs ([17]) ([18]). La méthode est très simple, la mesure de la durée d'électrolyse et du courant constant fournit directement d'après la loi de Faraday, la quantité de réactif utilisée.

Dans le cas du dosage d'un acide, les ions HO^- peuvent être produits avec un rendement en courant de 100 p. 100 par la réduction de l'eau, suivant la réaction :

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2HO^-.$$

([16]) M. Convers, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 792.

([17]) L. Szebellédy et Z. Somogyi, *Z. anal. Chem.*, 1938, **112**, 323 ; J. Epstein, H. A. Sober et S. D. Silver, *Anal. Chem.*, 1947, **19**, 675 ; W. N. Carson jr. et Roy Ko, *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 1019 ; D. D. De Ford, J. N. Pitts et C. J. Johns, *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 938 ; W. Oelsen, G. Grane et H. Haase, *Angew. Chem.*, 1951, **63**, 557 ; J. Badoz-Lambling, *Anal. Chim. Acta*, 1953, **9**, 455 ; E. N. Wise, P. W. Gilles et C. A. Reynolds jr., *Anal. Chem.*, 1953, **25**, 1344 ; J. Badoz-Lambling, *Chim. Anal.*, 1954, **36**, 291 ; R. Gauguin, *Chim. Anal.*, 1954, **36**, 92 ; J. J. Lingane, *Anal. Chim. Acta*, 1954, **11**, 283 ; H. H. Stein, *Dissertation Abstr.*, 1956, **16**, 2326.

([18]) L. Szebellédy et Z. Somogyi, *Z. Anal. Chem.*, 1938, **112**, 395 ; J. P. Phillips, *Chemist Analyst.*, 1953, **42**, 101 ; R. Schreiber et W. D. Cooke, *Anal. Chem.*, 1955, **27**, 1475 ; W. Fuchs et O. Weiser, *Arch. Eisenhütt.*, 1956, **27**, 429 ; J. A. Page et J. J. Lingane, *Anal. Chim. Acta*, 1957, **16**, 175.

La courbe intensité-potentiel correspondant à la réduction d'une solution d'acide fort est représentée figure 10 (le cas de figure correspond à une électrode de platine platiné mais dans le cas d'une électrode de platine poli la forme de la courbe est analogue ([19])). Supposons que l'on impose dans le circuit d'électrolyse une intensité i_0, nous voyons sur la courbe de la figure 10 qu'une fraction i_1 de l'intensité i_0 sert à réduire les ions H^+ suivant la réaction $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ et que le reste soit $i_0 - i_1$ sert à réduire H_2O donc à fabriquer des ions HO^-. Mais les ions HO^- formés réagissent chimiquement sur les ions H^+ existant en solution d'une façon instantanée et quantitative si bien qu'en définitive la quantité totale d'ions H^+ disparus correspond toujours à l'intensité imposée i_0. Tout se passe donc comme si on avait production d'ions HO^- avec 100 p. 100 de rendement.

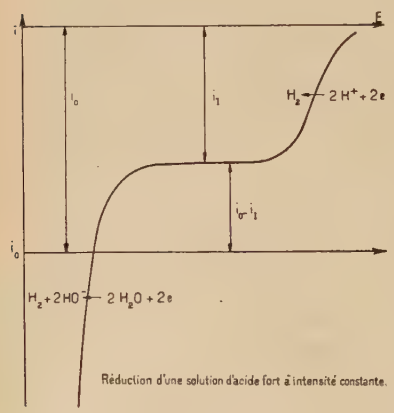


Fig. 10.

Le point équivalent du dosage peut être déterminé par les mêmes méthodes que celles utilisées en volumétrie : indicateur coloré — électrode de verre — électrode à quinhydrone ([17]) — potentiométrie et ampérométrie à une ou deux électrodes indicatrices de platine poli ou platiné (voir p. 269).

Le titrage coulométrique d'un acide présente un avantage certain par rapport au titrage volumétrique dans les cas suivants : étalonnage d'une solution titrée d'acide ([20]) ; la méthode n'utilise aucune substance de référence et permet un contrôle précieux des titres obtenus par volumétrie, sa précision est au moins égale à celle de l'étalonnage classique par le carbonate de sodium ; dosage de petites quantités d'acide (voir p. 272) ; la carbonatation des solutions alcalines diluées rendant tout dosage précis pratiquement impossible à réaliser.

Potentiométrie. — L'allure des courbes intensité-potentiel de réduction de l'oxygène et d'oxydation de l'eau sur platine platiné ou poli (fig. 8 et 9) montre immédiatement que la potentiométrie à courant nul (avec une électrode de platine poli ou de platine platiné) ne saurait être uti-

([19]) I. M. Kolthoff et J. J. Lingane, *Polarography*, Interscience Publishers, New York, 1952, p. 409.

([20]) P. S. Tutundzic, *Anal. Chim. Acta*, 1953, **8**, 168 et 182.

lisée pour suivre une réaction de dosage acidimétrique ; en effet les systèmes oxydo-réducteurs mis en jeu ne sont rapides sur aucune des deux électrodes envisagées, donc les potentiels d'équilibre sont lents à s'établir et inutilisables pratiquement quoiqu'ils dépendent du *p*H.

La *potentiométrie à intensité constante non nulle* paraît être plus intéressante. La méthode consiste à imposer dans un circuit composé soit d'une électrode indicatrice et d'une électrode de référence, soit de deux électrodes indicatrices un petit courant d'électrolyse d'intensité constante i_0 et à mesurer la différence de potentiel résultante ΔE entre les deux électrodes au cours du dosage. L'étude théorique de la méthode a été effectuée par R. Gauguin ([21]).

Potentiométrie a intensité constante avec une électrode indicatrice. — Si l'électrode indicatrice fonctionne en anode l'examen des courbes intensité-potentiel au cours du titrage d'un acide fort par une base forte (fig. 11) montre qu'il y a un brusque saut de potentiel dès

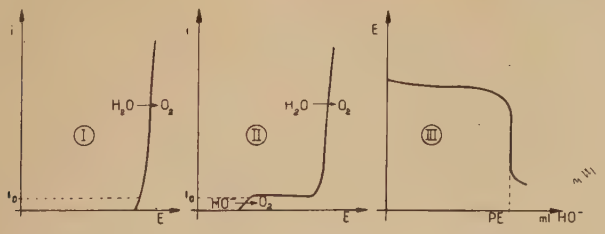


Fig. 11. — Titrage d'un acide fort par une base forte.
I et II : courbes *i*/E anodiques avant et après le point équivalent. — III : titrage par potentiométrie à intensité constante i_0 (anode de platine).

l'apparition d'ions HO^- en excès dans la solution. En effet, avant le point équivalent, la réaction indicatrice à l'électrode est l'oxydation de H_2O, réaction qui nous l'avons vu dépend très peu du *p*H, donc le potentiel reste pratiquement constant ; après le point équivalent, la réaction indicatrice à l'électrode est l'oxydation de HO^-, réaction qui a lieu à un potentiel inférieur à celui d'oxydation de l'eau donc le potentiel varie brusquement lorsqu'il y a un excès d'ions HO^- en solution. Il suffit d'imposer dans le circuit indicateur une intensité de courant suffisamment faible pour que le saut de potentiel permette un dosage quan-

([21]) C. N. Reilley, W. D. Cooke et N. H. Furman, *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 1223 ; R. Gauguin, *Anal. Chim. Acta*, 1952, **7**, 360 ; G. Duyckaerts, *Anal. Chim. Acta*, 1953, **8**, 57 ; I. M. Kolthoff, *Anal. Chem.*, 1954, **26**, 1685 ; I. M. Kolthoff et E. R. Nightingale jr., *Anal. Chim. Acta*, 1957, **17**, 329 ; R. Gauguin, *Anal. Chim. Acta*, 1958, **18**, 29.

titatif à 0,2 p. 100 près. Plus la solution initiale est concentrée, plus cette intensité pourra être élevée.

Si l'électrode indicatrice fonctionne en cathode, il faut distinguer deux cas suivant la nature de l'électrode car les courbes intensité potentiel cathodiques de réduction de l'oxygène sont différentes sur platine platiné et sur platine poli.

Potentiométrie a intensité constante avec deux électrodes indicatrices. — Nous venons de voir qu'une électrode de platine platiné ou de platine poli fonctionnant soit en anode soit en cathode peut être utilisée pour suivre un dosage acidimétrique par potentiométrie à intensité constante. Comme le potentiel anodique ne varie pas de la même façon que le potentiel cathodique en fonction du *p*H, la potentiométrie à intensité constante avec deux électrodes indicatrices de platine poli ou de platine platiné permet donc de suivre un dosage acidimétrique. Cette méthode peut être intéressante car le montage électrique nécessaire est extrêmement simple (voir p. 273).

Avantages de la méthode. — Des six dispositifs utilisables, le plus simple pratiquement est celui qui utilise deux électrodes de platine poli. La précision obtenue est de 0,2 p. 100 pour des acides 0,01 à 0,1 N (voir p. 269) et de 0,5 p. 100 pour des acides 0,002 N (voir p. 269) c'est-à-dire qu'elle n'est pas meilleure que celle obtenue par potentiométrie avec une électrode de verre. Il ne paraît pas possible de pouvoir doser ainsi des solutions plus diluées même à l'abri de l'air car les potentiels deviennent trop instables et leur mesure n'a plus aucune signification lorsque l'intensité du courant d'électrolyse est très faible (condition nécessaire pour avoir une bonne précision).

En résumé, dans les dosages acidimétriques les méthodes potentiométriques envisagées ne paraissent pas présenter d'avantages par rapport aux méthodes indicatrices classiques si ce n'est la possibilité de réalisations automatiques.

Ampérométrie. — Les courbes intensité-potentiel de solutions acides ou alcalines présentent des paliers de diffusion cathodiques ou anodiques, dont la hauteur est proportionnelle à la concentration des ions H^+ ou des ions HO^- en solution (voir fig. 1, 8 et 9). Dans certaines conditions, l'intensité d'un courant peut donc être indicatrice de la concentration des ions H^+ ou des ions HO^- en solution ; cette propriété permet la mise au point de titrages acidimétriques ampérométriques. La méthode peut utiliser une ou deux électrodes indicatrices ; elle consiste à imposer dans un circuit composé, soit d'une électrode indicatrice et d'une électrode de référence, soit de deux électrodes indicatrices, une différence de potentiel constante et à mesurer le courant résultant i au

cours du dosage. L'étude théorique de la méthode a été effectuée par de nombreux auteurs ([22]).

Ampérométrie a une électrode indicatrice. — Si l'électrode indicatrice fonctionne en anode, il suffit de lui imposer un potentiel tel que seule la réaction d'oxydation des ions hydroxyde soit possible, l'intensité du courant d'électrolyse sera alors proportionnelle à la concentration des ions hydroxyde en solution (voir p. 259) et le tracé de la courbe $i = f$ (ml de HO^- ajoutés) permettra de déterminer le point équivalent.

S'il s'agit du dosage d'un acide fort (HCl ou $HClO_4$ par exemple) l'examen des courbes intensité-potentiel montre que pour une anode de platine platiné il faut choisir un potentiel compris entre 900 et 1 000 mV/E. C. S., 1 100 et 1 200 mV/E. C. S. pour une anode de platine poli Dans ces conditions le rapport de l'intensité du courant de diffusion des ions HO^- à l'intensité du courant résiduel est le plus grand possible donc la sensibilité de la méthode est maximum. Nous avons pu ainsi déterminer 12,5 µéquiv. d'ions H^+ à 0,5 p. 100 près (voir p. 272).

S'il s'agit du dosage d'un acide faible (HCH_3CO_2 ou HBO_2 par exemple) l'examen des courbes intensité-potentiel (fig. 9) montre que le choix du potentiel anodique sera déterminé par la force de l'acide, il faudra en effet opérer dans des conditions telles que la réaction $H_2O + 4A^- - 4e \rightarrow O_2 + 4HA$ ne se produise pas, donc choisir un potentiel anodique d'autant moins élevé que l'acide à doser sera plus faible. Par ailleurs, plus l'acide est faible, moins la réaction de dosage est quantitative ; dans ce cas, une méthode indicatrice linéaire telle que l'ampérométrie permet d'obtenir le point équivalent par extrapolation en utilisant les mesures effectuées en présence d'un excès de réactif titrant La méthode sera donc intéressante pour le dosage d'acides très faibles tel que l'acide borique dont le titrage est délicat à réaliser avec précision (voir p. 271).

Si l'électrode indicatrice fonctionne en cathode, il suffit de lui imposer un potentiel tel que seule la réaction de réduction des ions hydrogène soit possible, l'intensité du courant d'électrolyse sera alors proportionnelle à la concentration des ions hydrogène en solution (voir p. 242) et le tracé de la courbe $i = f$ (ml de HO^- ajoutés) permettra de déterminer le point équivalent.

Comme la réduction de l'oxygène dissous a lieu à un potentiel supérieur à celui de réduction des H^+, il y aura toujours un courant résí-

---

([22]) P. Delahay, *Anal. Chim. Acta*, 1950, **4**, 635 ; K. G. Stone et H. G. Scholten, *Anal. Chem.*, 1952, **24**, 671 ; G. Duyckaerts, *Anal. Chim. Acta*, 1953, **8**, 57 ; R. Gauguin et G. Charlot, *Anal. Chim. Acta*, 1953, **8**, 65 ; H. L. Kies, *Anal. Chim Acta*, 1958, **18**, 14.

duel important dont la non-reproductibilité peut être gênante. Pour obtenir une bonne précision il sera donc nécessaire de débarrasser la solution d'oxygène par barbotage d'azote ou d'hydrogène ce qui complique la réalisation du dosage. Cette méthode ne sera donc intéressante que pour des dosages de solutions diluées nécessitant une élimination du gaz carbonique dissous.

Ampérométrie a deux électrodes indicatrices. — La précision obtenue sera toujours inférieure à celle de l'ampérométrie à une seule électrode indicatrice car la méthode n'est pas linéaire. Le montage électrique nécessaire est extrêment simple (voir p. 274).

Avantages de la méthode. — Parmi les nombreux titrages ampérométriques d'acide réalisables, les plus intéressants sont les titrages d'acides très faibles et les titrages d'acides forts dilués par ampérométrie à une seule électrode indicatrice. Les précisions obtenues 0,2 p. 100 dans le dosage d'acide borique 0,01 N et 0,5 p. 100 dans le dosage d'acide perchlorique 0,00025 N sont supérieures à celles données par les méthodes classiques (voir p. 271).

Résultats expérimentaux. — Nous avons limité nos essais à quelques exemples-types afin de vérifier les conclusions relatives à l'utilisation des différentes méthodes électrochimiques ci-dessus exposées.

Nous avons étudié les dosages suivants :

Dosage d'acides forts 0,1 à 0,002 N ;
Dosage d'acides faibles 0,1 à 0,01 N ;
Dosage d'acides forts dilués 0,00025 N.

Dans les deux premiers cas, étant données les concentrations des acides à titrer et celle de la base forte titrante (soude 0,1 ou 1 N), l'influence du gaz carbonique dissous peut être négligée moyennant certaines précautions. Il paraissait donc plus intéressant pratiquement de rechercher dans ces deux cas une méthode indicatrice pouvant fonctionner en présence d'oxygène évitant ainsi un barbotage de gaz inerte dans les solutions.

Dans le cas d'acides forts dilués, il est nécessaire de se débarrasser du gaz carbonique dissous et d'opérer avec des solutions titrantes exemptes elles aussi de gaz carbonique, nous avons alors utilisé une méthode de titrage coulométrique.

Titrages volumétriques d'acides forts. — Nous avons effectué nos essais sur des solutions d'acide perchlorique en présence de perchlorate de sodium molaire. Les solutions n'ont pas été débarrassées des gaz dissous. Solution titrante utilisée : soude 0,1 ou 1 N. Volume total de solution à titrer : 50 ml.

Nous avons utilisé les méthodes indicatrices suivantes :

Potentiométrie à intensité constante : tableau I, page 269.
Ampérométrie à potentiel constant : tableau II, page 270.
Ampérométrie à deux électrodes indicatrices : tableau II, page 270.

Montages électriques : voir pages 273 et 274.

Tableau I

Électrode indicatrice	Intensité du courant μA	Titre réel N	Titre trouvé N	Erreur p. 100
Pt platiné anode .	10	$1{,}031\ 10^{-1}$	$1{,}029\ 10^{-1}$	— 0,2
	0,65	$1{,}031\ 10^{-2}$	$1{,}036\ 10^{-2}$	+ 0,5
Pt platiné cathode .	10	$1{,}031\ 10^{-1}$	$1{,}029\ 10^{-1}$	— 0,2
	0,65	$1{,}031\ 10^{-2}$	$1{,}036\ 10^{-2}$	+ 0,5
2 Pt platiné . . .	10	$1{,}031\ 10^{-1}$	$1{,}029\ 10^{-1}$	— 0,2
	0,65	$1{,}031\ 10^{-2}$	$1{,}036\ 10^{-2}$	+ 0,5
Pt poli anode . .	3	$1{,}031\ 10^{-1}$	$1{,}029\ 10^{-1}$	— 0,2
	0,6	$1{,}031\ 10^{-2}$	$1{,}029\ 10^{-2}$	— 0,2
	0,6	$2{,}062\ 10^{-3}$	$2{,}072\ 10^{-3}$	+ 0,5
Pt poli cathode . .	3	$1{,}031\ 10^{-1}$	$1{,}019\ 10^{-1}$	— 1,2
	0,6	$1{,}031\ 10^{-2}$	$1{,}009\ 10^{-2}$	— 2,2
	0,6	$2{,}062\ 10^{-3}$	$2{,}022\ 10^{-3}$	— 2
2 Pt poli. . . .	3	$1{,}031\ 10^{-1}$	$1{,}029\ 10^{-1}$	— 0,2
	0,6	$1{,}031\ 10^{-2}$	$1{,}029\ 10^{-2}$	— 0,2
	0,6	$2{,}062\ 10^{-3}$	$2{,}052\ 10^{-3}$	— 0,5

Des six dispositifs utilisés, le plus simple pratiquement est celui qui comprend deux électrodes de platine poli. Certains auteurs ([23]) ont récemment proposé sans la justifier théoriquement une méthode de dosage acidimétrique qui n'est autre qu'une potentiométrie à intensité peu variable avec deux électrodes de platine poli. A intensité constante, la précision obtenue est de 0,2 p. 100 pour des acides 0,01 à 0,1 N et de 0,5 p. 100 pour un acide 0,002 N (tableau II, voir p. 270).

De ces résultats, nous pouvons déduire qu'il est plus avantageux pratiquement d'utiliser comme électrode indicatrice une électrode de platine poli, le courant résiduel étant beaucoup plus faible que dans le cas d'une électrode de platine platiné. La précision obtenue est du même ordre de grandeur que celle des dosages acidimétriques classiques. Elle est également la même en ampérométrie avec deux électrodes indicatrices de platine poli ; cette méthode est donc la plus intéres-

([23]) J.-E. Dubois et W. Walisch, *C. R.*, 1956, **242**, 1161, 1289, 1452.

sante pratiquement puisque l'appareillage électrique nécessaire est extrêmement simple.

Tableau II

Cdts expérimentales		Titre réel N	Titre trouvé N	Erreur p. 100
Électrode	Potentiel mV/E. C. S.			
Pt platiné anode .	+ 900	1,020 10^{-2}	1,024 10^{-2}	+ 0,4
	+ 900	1,020 10^{-2}	1,024 10^{-2}	+ 0,4
	+ 900	2,050 10^{-3}	2,070 10^{-3}	+ 1
Pt poli anode . .	+ 1 100	1,020 10^{-2}	1,019 10^{-2}	— 0,1
	+ 1 100	— —	— —	—
	+ 1 200	— —	— —	—
	+ 1 100	2,050 10^{-3}	2,060 10^{-3}	+ 0,5
	+ 1 100	— —	— —	—
	+ 1 200	— —	— —	—
2 Pt poli. . . .	ΔE = 1 350	1,020 10^{-2}	1,019 10^{-2}	— 0,1
	1 400	— —	— —	—
	1 450	— —	— —	—
	1 500	— —	— —	—
	1 400	2,050 10^{-3}	2,040 10^{-3}	— 0,5
	1 500	— —	2,080 10^{-3}	+ 1,5

Titrages volumétriques d'acides faibles. — Les essais ont été effectués sur des solutions d'acide acétique et d'acide borique environ 0,01 N en présence de perchlorate de sodium molaire. Solution titrante utilisée : soude 0,1 N fraîchement préparée avec de l'eau distillée bouillie. Volume total de solution à titrer : 100 ml

La méthode indicatrice choisie pour suivre ces dosages est une ampérométrie à une seule électrode indicatrice (platine poli). Cette électrode fonctionne en anode et son potentiel est fixé de telle façon que l'intensité du courant d'électrolyse demeure proportionnelle à la concentration des ions HO^- en solution et reste indépendante de la quantité de base acétate ou borate formée durant le dosage. Les potentiels choisis sont 1 000 mV/E. C. S. pour l'acide acétique et 950 mV/E. C. S. pour l'acide borique. Montage électrique (voir p. 254).

Les courbes de titrage obtenues (fig. 12) diffèrent suivant le pK_A de l'acide ; cela est bien normal puisque plus le pK_A de l'acide est élevé, moins la réaction de dosage est quantitative.

La méthode est intéressante car la précision obtenue (0,2 p. 100 dans le titrage de l'acide borique 0,01 N) est supérieure à celle donnée par les méthodes classiques (tableau III, voir p. 271).

Tableau III

	Titre réel N	Titre trouvé N	Erreur p. 100
Acide acétique.	1,047 10^{-2}	1,045 10^{-2}	— 0,2
		1,046 —	— 0,1
		1,047 —	0
		1,047 —	0
	0,879 10^{-2}	0,878 10^{-2}	0,1
		0,879 —	0
		0,878 —	0,1
	0,963 10^{-2}	0,963 10^{-2}	0
		0,962 —	— 0,1
		0,964 —	+ 0,1
Acide borique.	1,024 10^{-2}	1,023 10^{-2}	— 0,1
		1,020 —	— 0,4
		1,022 —	— 0,2
	0,922 10^{-2}	0,923 10^{-2}	— 0,1
		0,925 —	+ 0,3
		0,923 —	— 0,1
	0,819 10^{-2}	0,818 10^{-2}	— 0,1
		0,816 —	— 0,3
		0,817 —	— 0,2

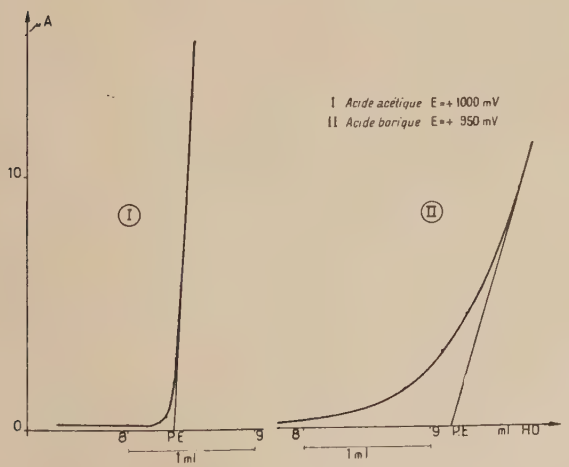


Fig. 12. — Titrage d'un acide faible (0,01 N) par une base forte (NaOH 0,1 N) suivi par ampérométrie à potentiel constant (électrode de platine poli).

Titrages coulométriques d'acides forts dilués. — Les essais ont été effectués sur des solutions d'acide perchlorique environ 0,0002 N en présence de perchlorate de sodium molaire. Les solutions ont été débarrassées du gaz carbonique et de l'oxygène par un barbotage d'azote d'une durée de 20 minutes. Volume total de la solution à titrer : 50 ml. Les ions hydroxyde sont produits par électrolyse à intensité constante (voir la description du montage p. 274).

Pour suivre le titrage, nous avons effectué deux sortes d'ampérométrie à une seule électrode indicatrice (platine poli). Dans l'une, l'électrode fonctionne en anode (E = + 1 000 mV/E. C. S.) et l'intensité du courant est proportionnelle à la concentration des ions HO^- en solution ; dans l'autre, l'électrode fonctionne en cathode E = — 800 et — 850 mV/E. C. S. et l'intensité du courant est proportionnelle à la concentration des ions H^+ en solution (voir fig. 13 et tableau IV).

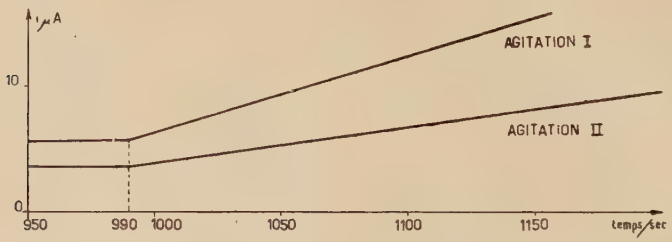


Fig. 13. — Titrage d'un acide fort (0,00025 N) par coulométrie à intensité constante (1 mA) suivi par ampérométrie à potentiel constant. Électrode de platine poli E = + 1 000 mV.

TABLEAU IV

Titre de la solution N	Intensité d'électrolyse mA	Durée théorique sec	Potentiel mV/E. C. S.	Durée trouvée sec	Erreur p. 100
$2{,}577\ 10^{-4}$	1	994	— 850	997	+ 0,3
			— 800	990	— 0,4
			+ 1 000	1 000	+ 0,6
			+ 1 000	990	— 0,4
			+ 1 000	1 000	+ 0,6
			+ 1 000	990	— 0,4

La précision obtenue (0,5 p. 100) est très satisfaisante, la méthode est intéressante dans le cas où l'on veut doser avec une bonne précision de petites quantités d'ions H^+ (0,2 ppm).

Conclusion. — Les méthodes électrochimiques d'analyse permettent de réaliser des dosages acidimétriques avec une très bonne précision qui dans certains cas particuliers peut être bien supérieure à celle donnée par les méthodes classiquement utilisées. Les cas les plus intéressants paraissent être :

— le titrage volumétrique d'acides très faibles par ampérométrie à une électrode indicatrice (précision 0,2 p. 100 pour un acide 0,01 N de pK 9) ;

— le titrage coulométrique de petites quantités d'acide fort par ampérométrie à une électrode indicatrice (précision 0,5 p. 100 pour 12,5 μéquivalents).

Annexe expérimentale. — **Tracé des courbes intensité-potentiel.** — Nous avons utilisé le même montage que celui décrit p. 254. Les électrodes indicatrices sont des fils de platine soudés à l'extrémité d'un tube de verre. L'âme de platine a environ 0,8 mm de diamètre et 5 mm de longueur.

Electrode de platine poli. — Le polissage est réalisé mécaniquement (papier émeri 0000). L'électrode est polie puis rincée à l'eau distillée avant chaque expérience.

Electrode de platine platiné. — Le platinage est réalisé électrolytiquement (voir p. 255). L'électrode est replatinée puis rincée à l'eau distillée avant chaque expérience.

Potentiométrie à intensité constante. — Le dispositif très simple ci-contre a été utilisé. Il comporte en série avec la cellule de mesure (composée soit d'une électrode indicatrice et d'une électrode de référence au calomel et au chlorure de potassium saturé, soit de deux électrodes indicatrices) et la tension de polarisation une grande résistance variable R. R est suffisamment élevée ($\leqslant 6$ MΩ) pour que les variations de différence de potentiel aux bornes de la cellule ne modifient pas sensiblement l'intensité du courant. La différence de potentiel entre les deux électrodes a été mesurée avec un potentio-pHmètre Meci type VS et l'intensité du courant avec un galvanomètre Sefram type LTA 1.

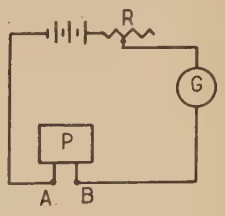


schéma II.4.2.

Ampérométrie à une seule électrode indicatrice. — Nous avons utilisé le même montage que pour le tracé des courbes intensité-potentiel (voir schéma p. 255) ; ce montage comprend un potentiostat qui maintient

constant le potentiel de l'électrode indicatrice durant chaque expérience. Les solutions sont agitées à l'aide d'un agitateur électromagnétique Tacussel tournant à vitesse sensiblement constante.

Ampérométrie à deux électrodes indicatrices. — Nous avons utilisé le dispositif ci-contre comprenant en série avec les deux électrodes indicatrices un galvanomètre et une source de tension variable. Un potentiomètre P permet de contrôler la grandeur de la différence de potentiel imposée entre les deux électrodes. Le galvanomètre est un appareil Sefram type LTA 1 permettant la mesure d'intensités de courant comprises entre 0,05 et 1500 µA (sensibilité maximum 0,0025 µA/mm). Le potentiomètre est un appareil Meci type VS permettant de mesurer des différences de potentiel comprises entre — 1 400 et + 1 400 mV à 1 mV près.

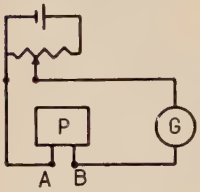


schéma II 4.4.

Titrage coulométrique. — *Alimentation à intensité constante.* — Nous avons utilisé un appareil Metrohm type E 211, fournissant des intensités de 0,03 à 20 mA constantes à mieux de 0,1 p. 100 près. L'intensité demeurant constante au cours de l'électrolyse, la mesure de la quantité d'électricité se ramène à une simple mesure de temps ; une horloge électrique, dont le fonctionnement est synchronisé avec celui de l'alimentation, est incorporée dans l'appareil.

Cellule d'électrolyse. — Nous avons utilisé une cellule pour coulométrie Metrohm type EA 615. Les compartiments anodique et cathodique sont séparés par un diaphragme poreux. Le compartiment anodique contient une solution de chlorure de sodium environ 1 M, l'anode est un fil d'argent enroulé en spirale ; le compartiment cathodique contient la solution à doser, la cathode est constituée par une plaque de platine poli de 8 × 8 mm. La solution à doser est agitée à l'aide d'un agitateur électromagnétique Metrohm tournant à vitesse sensiblement constante.

CHAPITRE III

Application à l'hydrogénation catalytique.

Nous avons voulu montrer que les phénomènes d'hydrogénation catalytique (réduction d'une substance par l'hydrogène en présence d'un métal divisé) pouvaient être prévus à l'aide des courbes intensité-potentiel tant en solution aqueuse qu'en solution alcoolique.

Nous nous sommes limité au cas du platine divisé qui est surtout employé au laboratoire mais dont la reproductibilité est meilleure et l'utilisation plus générale que celles d'autres métaux divisés.

Dans le choix d'une substance à étudier, nous avons été guidé par les considérations suivantes : pureté satisfaisante, dosage simple, solubilité suffisante du dérivé dans le solvant considéré, hydrogénation réalisable dans les conditions ordinaires de température et de pression, absence de réactions secondaires (doublement, dégradation, dismutation, etc.).

Nous avons ainsi limité notre étude en solution aqueuse aux réactions d'hydrogénation de la benzoquinone, de l'anthraquinonedisulfonate 2,7 et de la cyclohexanone et en solution hydroéthanolique aux réactions d'hydrogénation de la benzoquinone et de la cyclohexanone.

Le principal intérêt du milieu alcoolique est sa plus grande aptitude à dissoudre à la fois les substances hydrogénables et l'hydrogène lui-même.

Hydrogénation en milieu aqueux. — Prévisions théoriques. — Considérons une solution contenant différentes substances électroactives à une électrode donnée, mais ne réagissant pas l'une sur l'autre chimiquement. Si dans cette solution, nous plongeons l'électrode, celle-ci va prendre un potentiel mixte instantané tel que la somme des intensités anodiques soit égale à la somme des intensités cathodiques puisqu'il ne circule pas de courant dans une électrode isolée ([24]). Ceci revient à dire qu'à l'électrode, l'échange d'électrons est constamment équilibré et que par conséquent, si l'ensemble des réducteurs de la solution cède n électrons par seconde à l'électrode, automatiquement ces n électrons sont consommés pendant 1 seconde par l'esnemble des oxydants.

Ici, nous nous intéressons à une réaction d'échange dont l'un des termes est l'oxydation de l'hydrogène au contact d'une électrode de platine platiné c'est-à-dire :

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e$$

ou :

$$H_2 + 2HO^- \rightleftarrows 2H_2O + 2e$$

ou :

$$H_2 + 2A^- \rightleftarrows 2HA + 2e$$

et l'autre une réduction du type :

$$R + 2H^+ + 2e \rightleftarrows RH_2$$

ou :

$$R + 2H_2O + 2e \rightleftarrows RH_2 + 2HO^-$$

ou :

$$R + 2HA + 2e \rightleftarrows RH_2 + 2A^-$$

à la même électrode ; ce qui correspond à la réaction globale :

$$R + H_2 \rightleftarrows RH_2$$

([24]) C. Wagner et W. Traud, *Z. Elektrochem.*, 1938, **44**, 391 ; I. M. Kolthoff et C. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **62**, 2171 ; J. Coursier, *Thèse*, Paris, 1954.

S'il existe un potentiel auquel les deux réactions électrochimiques (oxydation de H_2 — réduction de R) sont simultanément réalisables avec une vitesse appréciable (ce qui nous l'avons vu se déduit de l'examen des courbes intensité-potentiel des systèmes envisagés), lorsque nous mettrons simultanément en présence de l'électrode H_2 et R, il y aura réaction entre H_2 et R avec une vitesse proportionnelle à i_E (i_E étant la valeur absolue commune des intensités de courant anodique et cathodique) et l'électrode prendra un potentiel défini E.

Considérons les courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de R et de H^+ à une électrode. Plusieurs cas sont possibles :

1° La courbe de réduction de R est très distincte de la courbe de réduction de H^+ ou de H_2O.

a) Si la hauteur du palier de diffusion de l'hydrogène est inférieure à celle de R, la réaction chimique va avoir lieu avec la vitesse i_E qui correspond à la vitesse de diffusion de H_2 en solution ; i_E est proportionnelle à la concentration de l'hydrogène dissous donc à la pression d'hydrogène et, dans un premier stade, la vitesse de réaction sera proportionnelle à la pression d'hydrogène et indépendante de la quantité de R en solution.

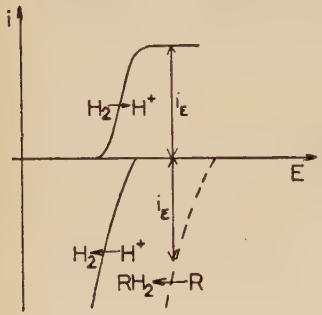


Schéma III 1.1.1.

b) Si au contraire, la hauteur du palier de diffusion de l'hydrogène est supérieure à celle de R, la vitesse initiale de réaction sera proportionnelle à la concentration de R en solution.

2° La courbe de réduction de R est très proche de la courbe de réduction de H^+ ou de H_2O.

L'électrode prend un potentiel E correspondant au courant d'échange total i_E mais une fraction seulement de i_E est utilisée pour réduire R (la partie i_R), le complément $i_E - i_R$ est consommé par une réaction parasite qui est ici la réduction de H^+ ou celle de H_2O selon:

$$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$$

ou :

$$2H_2O + 2e \rightleftarrows H_2 + 2HO^-$$

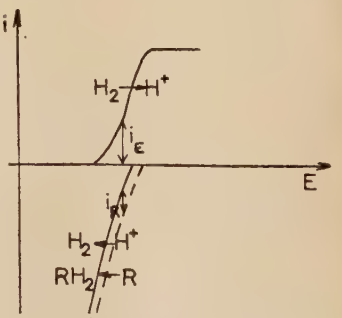


Schéma III 1.1.2.

La réaction d'hydrogénation donne naissance à RH_2 seul, mais la cinétique devient beaucoup plus complexe ; la réaction est moins rapide que dans le cas précédent.

3° La courbe de réduction de R n'est pas distincte de la courbe de réduction de H^+ ou de H_2O (autrement dit R n'est pas électroactif). La vitesse de la réaction $R + H_2 \rightarrow RH_2$ est nulle en présence de l'électrode envisagée.

Remarques. — 1° Dans les cas 1 et 2 l'hydrogénation est possible mais, pour déterminer si elle peut être quantitative, il y a lieu :

a) d'examiner si le composé RH_2 formé n'est pas lui-même hydrogénable et dans quelles conditions ;

b) d'étudier les réactions chimiques possibles entre R et RH_2 d'une part ou entre RH_2 et le solvant d'autre part.

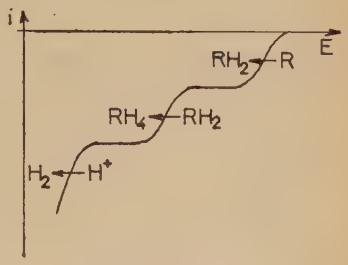


Schéma III 1.1.3.

2° Si le composé RH_2 est lui aussi réductible, une électrolyse à potentiel contrôlé permettra d'obtenir un rendement de 100 p. 100 en RH_2 tandis qu'une hydrogénation catalytique (équivalente à une électrolyse à potentiel variable) donnera naissance à une certaine quantité de RH_4 donc aura un rendement inférieur à 100 p. 100.

Courbes intensité-potentiel à l'électrode de platine platiné de différentes substances hydrogénables. — BENZOQUINONE. — Le potentiel normal du système benzoquinone/benzohydroquinone est égal à 0,70 V/E. N. H. à 20° C ([25]). Le potentiel d'équilibre varie comme — 0,058 pH. Le système benzoquinone/benzohydroquinone est assez rapide en présence de nombreuses électrodes et a souvent été utilisé pour déterminer le pH d'une solution (électrode à quinhydrone).

Les courbes intensité-potentiel de ce système ont été tracées par E. M. Skobets et N. N. Atamanenko d'une part et par K. J. Vetter d'autre part à l'électrode de platine poli ([26]), par O. H. Müller ([27]) et d'autres auteurs ([28]) à l'électrode à gouttes de mercure. Le système

([25]) W. M. LATIMER, *Oxidation Potentials*, Prentice Hall, N. Y., 1952.

([26]) E. M. SKOBETS et N. N. ATAMANENKO, *Zavodskaya Lab.*, 1949, **15**, 1291 ; K. J. VETTER, *Z. Elektrochem.*, 1952, **56**, 797.

([27]) O. H. MÜLLER et J. P. BAUMBERGER, *Trans. Electrochem. Soc.*, 1937, **71**, 181 ; O. H. MÜLLER, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1940, **40**, 91 ; *J. Biol. Chem.*, 1942, **145**, 425 ; *Trans. Electrochem. Soc.*, 1945, **87**, 441.

([28]) L. I. SMITH, I. M. KOLTHOFF, S. WAWSONEK et P. M. RUOFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1018.

oxydo-réducteur est rapide à l'électrode à gouttes de mercure ([28]) tandis qu'il ne l'est pas à l'électrode de platine poli.

Nous avons tracé à l'électrode de platine platiné les courbes intensité-potentiel de la benzoquinone, de la benzohydroquinone et du mélange des deux en milieu tamponné : acide perchlorique environ 0,1 M, tampon acétique environ 0,1 M, tampon phosphorique environ 0,1 M en présence de perchlorate de sodium 1 M comme électrolyte indifférent. La figure 14 reproduit les courbes expérimentales obtenues.

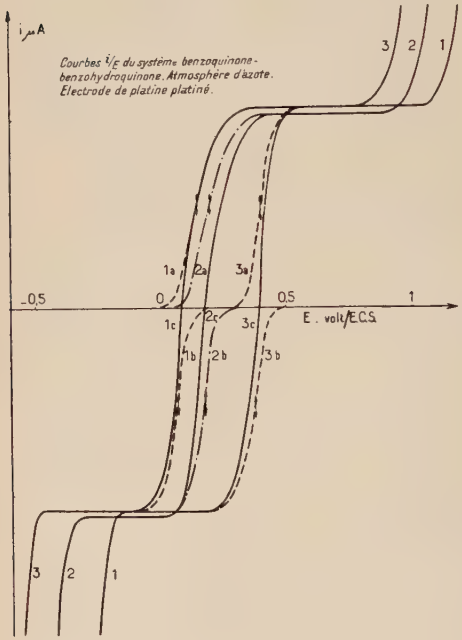


Fig. 14. — Électrolyte indifférent $NaClO_4$ 1 M. 1 : $HClO_4$ 0,1 M ; *p*H 0,9 ; 1 *a* : benzoquinone 0,0004 M ; 1 *b* : benzoquinone 0,0004 M ; 1 *c* : benzoquinone 0,0004 M, benzohydroquinone 0,0004 M. — 2 : tampon acétique 0,1 M ; *p*H 4,5. — 3 : tampon phosphorique 0,1 M ; *p*H 6,1.

Nous voyons que : — le système benzoquinone/benzohydroquinone n'est pas très rapide à l'électrode de platine platiné ; les valeurs des potentiels de demi-vague anodique et cathodique diffèrent en effet de 25 à 100 mV suivant la nature du milieu étudié :

*p*H	$E_{eq.}$	$E_{1/2\ anod.}$	$E_{1/2\ cath.}$
0,9	0,388	0,395	0,370
4,5	0,180	0,195	0,155
6,1	0,086	0,160	0,060

— les variations du potentiel d'équilibre en fonction du pH sont linéaires (pente — 58 mV/unité de pH) et le potentiel d'équilibre à pH o est égal à o 480 V/E. C. S., valeur en accord avec celle donnée dans la littérature à force ionique nulle ([25]).

Remarque. — La benzohydroquinone est un diacide (pK_A 10 et 11,5) qui en milieu alcalin existe sous forme anionique Q^{2-}. Le potentiel d'équilibre du système $Q + 2e \rightleftarrows Q^{2-}$ est alors indépendant du pH. Nous n'avons pu vérifier ce phénomène car en milieu alcalin, la benzoquinone se dégrade et donne spontanément naissance à de la benzohydroquinone. J. W. Dodgson ([29]) avait déjà signalé qu'en milieu alcalin une solution de benzoquinone perdait tout pouvoir oxydant.

Nous pensons qu'il y a dismutation de la benzoquinone suivant la réaction :

$$\underset{\text{benzoquinone}}{6Q} + 14HO^- \rightarrow \underset{\text{maléate}}{(CHCO_2^-)_2} + \underset{\text{oxalate}}{(CO_2^-)_2} + \underset{\text{benzohydroquinone}}{5Q^{2-}}$$

une coupure oxydante de la benzoquinone ayant déjà été signalée par différents auteurs ([30]). Nous avons vérifié l'hypothèse proposée ci-dessus de deux manières :

1° en traçant les courbes d'oxydation à l'électrode de platine platiné d'une solution de benzoquinone 0,001 M et d'une solution de benzohydroquinone 0,001 M ; les deux vagues d'oxydation sont celles du même corps mais les hauteurs des paliers de diffusion sont inégales. Rapport trouvé $\frac{305}{360}$. Rapport théorique $\frac{5}{6}$;

2° en traçant la courbe de réduction à l'électrode à gouttes de mercure d'une solution synthétique contenant du maléate (0,0002 M) de l'oxalate (0,0002 M) et de la benzohydroquinone (0,001 M) ; nous avons obtenu la même courbe intensité-potentiel qu'en opérant avec une solution de benzoquinone (0,0012 M).

Déjà, en tampon borique (pH $\sim$ 9), la benzoquinone est partiellement détruite. Nous n'avons donc jamais utilisé la benzoquinone à des pH supérieurs à 8.

Anthraquinonedisulfonate-2,7. — Le potentiel normal du système anthraquinonedisulfonate-2,7/anthraquinoldisulfonate-2,7 a été déterminé par J. B. Conant et ses collaborateurs ([31]) : $E_0 = 0{,}23$ V/E. N. H. à 25°C. Le potentiel d'équilibre varie comme — 0,058 pH. Mais l'anthraquinoldisulfonate-2,7 est un diacide (pK_A 7,7 et 10,5) et en

([29]) J. W. Dodgson, *Chem. Soc.*, 1914, **105**, 2435.
([30]) C. Prévost, *Leçons de chimie organique*, SEDES, Paris, 1951, 761.
([31]) J. B. Conant, H. M. Kahn, L. F. Fieser et S. S. Kurtz jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 1382 ; J. B. Conant et L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 1858.

milieu alcalin, le potentiel d'équilibre devient indépendant du pH ($E_0' = -0{,}31$ V/E. N. H. à 25° C).

Les courbes intensité-potentiel de réduction de l'anthraquinonedisulfonate-2,7 à l'électrode à gouttes de mercure ont été tracées en milieu tamponné (pH 4 à 12) ([32]). La réduction met en jeu deux électrons par molécule mais elle n'est pas rapide, les valeurs des potentiels de demi-vague cathodiques obtenues différant de près de 200 mV de celles déduites du potentiel normal donné par J. B. Conant.

Nous avons étudié les courbes intensité-potentiel de réduction de l'anthraquinonedisulfonate-2,7 à l'électrode de platine platiné en milieu tamponné : acide perchlorique 0,1 M, tampon acétique 0,1 M, tampon phosphorique 0,1 M, tampon borique 0,1 M, soude 0,1 M, soude 1 M, en présence de perchlorate de sodium 1 M comme électrolyte indifférent. La figure 15 reproduit les courbes expérimentales obtenues.

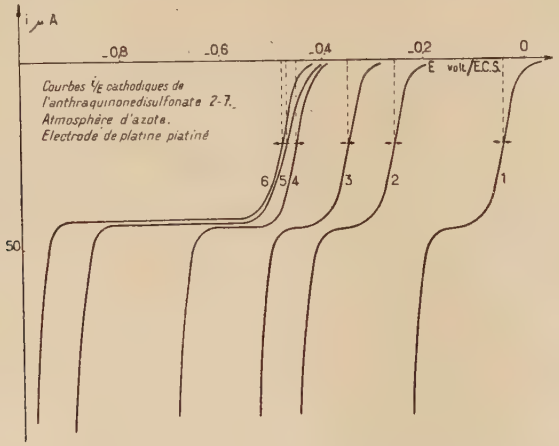


Fig. 15. — Électrolyte indifférent $NaClO_4$ 1 M.

1 : $HClO_4$ 0,1 M ; A. D. S. 0,001 M. — 2 : tampon acétique 0,1 M ; A. D. S. 0,001 M. — 3 : tampon phosphorique 0,1 M ; A. D. S. 0,001 M. — 4 : tampon borique 0,1 M ; A. D. S. 0,001 M. — 5 : NaOH 0,1 M ; A. D. S. 0,001 M. — 6 : NaOH 1 M ; A. D. S. 0,001 M.

Nous voyons que : — l'anthraquinonedisulfonate-2,7 est électroactif dans tout le domaine de pH exploré ;

— les variations du potentiel de demi-vague cathodique en fonction du pH sont linéaires (pente = — 59 mV/unité de pH) pour des pH inférieurs à 6 ; le potentiel de demi-vague cathodique à pH 0 est égal

([32]) N. H. Furman et K. G. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3055.

à 0,01 V/E. C. S. valeur supérieure à celle donnée par J. B. Conant (— 0,01 V) pour le potentiel normal ;

— en milieu alcalin, les potentiels de demi-vague deviennent constants et égaux à — 0,47 V/E. C. S.

Remarque. — Nous n'avons pas tracé les courbes intensité-potentiel correspondant à l'oxydation de l'anthraquinoldisulfonate-2,7, ce produit n'existant pas sous forme commerciale car il est très facilement oxydable à l'air.

Cyclohexanone. — Au point de vue oxydo-réduction, le système cyclohexanone-cyclohexanol a été très peu étudié. H. Adkins et ses col-

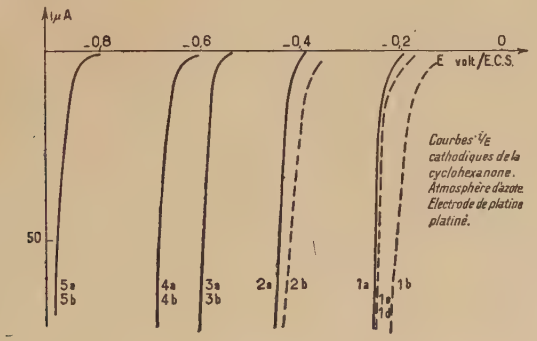


Fig. 16. — Électrolyte indifférent $NaClO_4$ 1 M.
1 *a* : $HClO_4$ 0,1 M ; 1 *b* : $HClO_4$ 0,1 M, cyclohexanone 0,01 M ; 1 *c* : $HClO_4$, 0,1 M, cyclohexanone 0,001 M ; 1 *d* : $HClO_4$ 0,1 M, cyclohexanol 0,01 M. — 2 *a*, 2 *b* : tampon acétique 0,1 M. — 3 *a*, 3 *b* : tampon phosphorique 0,1 M. — 4 *a*, 4 *b* : tampon borique 0,1 M. — 5 *a*, 5 *b* : NaOH 0,1 M.

laborateurs ([33]) ont établi une classification des aldéhydes et des cétones en comparant leur comportement dans un équilibre du type :

$$R_1COR_2 + R_3CHOHR_4 \rightleftarrows R_1CHOHR_2 + R_3COR_4$$

catalysé par du tertiobutylate d'aluminium en présence de toluène. Cette classification n'est pas transposable dans des solvants aussi différents du toluène que l'eau et l'alcool.

Nous avons tracé les courbes intensité-potentiel de réduction de la cyclohexanone en milieu tamponné à l'électrode de platine platiné. La figure 16 reproduit les courbes expérimentales obtenues (*p*H 1 à 13).

([33]) F. W. Cox et H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3364 ; H. Adkins, R. M. Elofson, A. G. Rossow et C. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3622.

Nous pouvons en déduire les résultats suivants :

— la cyclohexanone n'est électroactive qu'en milieu acide ;
— en milieu acide, la courbe de réduction de la cyclohexanone est très proche de celle de réduction de H^+.

Nous avons également étudié le comportement du cyclohexanol en milieu acide (pH 0,9) :

— l'oxydation du cyclohexanol se produit à des potentiels supérieurs à + 100 mV/E. C. S. donc plus élevés que ceux correspondant à l'oxydation de l'hydrogène (— 300 mV/E. C. S.) ;
— la réduction du cyclohexanol est négligeable lorsque sa concentration est inférieure ou égale à 0,01 M (voir fig. 16).

Hydrogénation catalytique. — Benzoquinone. — L'hydrogénation catalytique de la benzoquinone en benzohydroquinone a été réalisée par de nombreux auteurs ([34]) ([35]) ([36]). Elle a même été l'objet de deux brevets concernant la préparation industrielle de la benzohydroquinone ([37]). Les catalyseurs suivants ont été utilisés : nickel Sabatier ou Raney ([34]) ([37]), palladium colloïdal déposé sur différents supports ([35]) et enfin platine divisé ([36]). Des solvants organiques très divers ont été proposés mais le plus fréquemment employé est l'éthanol. Les différents auteurs ont opéré soit en milieu neutre, soit en milieu acide.

D'après nos résultats expérimentaux, étant donné la position relative des courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'hydrogène d'une part et de réduction de la benzoquinone d'autre part (voir fig. 1 et 14), nous pouvons prévoir que l'hydrogénation de la benzoquinone est possible à tous les pH étudiés, c'est-à-dire de pH 1 à 7.

Si la solution de benzoquinone est environ 0,01 M, nous sommes dans le cas traité p. 276, c'est-à-dire que la vitesse initiale d'hydrogénation est proportionnelle à la quantité d'hydrogène dissous en solution.

Nous avons réalisé plusieurs hydrogénations catalytiques de benzoquinone en présence de noir de platine et nous avons obtenu les résultats suivants :

([34]) P. Sabatier et A. Mailhe, *C. R.*, 1908, **146**, 457 ; *Ann. Chim.*, 1909 [8], **16**, 87.

([35]) A. Skita et H. Ritter, *Ber.*, 1910, **43**, 3393 ; O. Neunhoeffer et W. Pelz, *Ber.*, 1939, **72** B, 433 ; L. D. Rampino et F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3268.

([36]) M. Faillebin, *Ann. Chim.*, 1925 [10], **4**, 463.

([37]) Brevets Rhône-Poulenc : Angleterre, n° 595 514, 8 décembre 1947 ; États-Unis, n° 2 495 521, 24 janvier 1950 ; R. Cornubert et J. Phelisse, *C. R.*, 1949, **229**, 460.

Quantité de catalyseur. . . .	100 mg	100 mg
Volume de solution.	100 ml	100 ml
Milieu.	Acide perchlorique 0,1 M	T. phosphorique 0,1 M
Durée.	30 minutes	30 minutes
Concentration initiale de Q . .	0,97 10^{-2} M	1,02 10^{-2} M
Concentration finale de H_2Q . .	0,90 10^{-2} M	0,70 10^{-2} M
Benzohydroquinone hydrogénée.	92 p. 100	69 p. 100
Volume d'hydrogène absorbé .	23 cm^3	18 cm^3
Pression	745 mm de Hg	755 mm de Hg
Température	26° C	27° C
Rendement ρH_2.	95 p. 100	71 p. 100

La préparation du catalyseur, l'appareillage, le mode opératoire d'hydrogénation ainsi que le dosage de la benzohydroquinone sont décrits (cf. p. 292).

Aux erreurs d'expériences près, nous avons vérifié, en mesurant le volume d'hydrogène absorbé en fonction du temps, que la vitesse d'hydrogénation est sensiblement constante ce qui est bien en accord avec nos prévisions (limitation par la vitesse de dissolution de l'hydrogène).

Anthraquinonedisulfonate-2,7. — L'anthraquinonedisulfonate-2,7 est utilisé en analyse des gaz. En présence de palladium colloïdal, ce corps absorbe très rapidement l'hydrogène ([38]). Les auteurs opèrent en solution aqueuse relativement concentrée ($\neq$ 0,3 M) en milieu neutre non tamponné.

D'après la position relative des courbes intensité-potentiel correspondant à l'oxydation de l'hydrogène d'une part et à la réduction de l'anthraquinonedisulfonate-2,7 d'autre part (voir fig. 1 et 15), nous pouvons prévoir que l'hydrogénation catalytique de ce dernier est possible à tous les *p*H étudiés, c'est-à-dire de *p*H 1 à 13.

Si la solution d'anthraquinone est 0,01 M environ, nous sommes dans le cas traité page 276, c'est-à-dire que la vitesse initiale d'hydrogénation est proportionnelle à la quantité d'hydrogène dissous.

Nous avons effectué plusieurs hydrogénations catalytiques d'anthraquinonedisulfonate-2,7 en présence de noir de platine et nous avons obtenu les résultats suivants :

Quantité de catalyseur. . . .	100 mg	100 mg
Volume de solution.	100 ml	100 ml
Milieu.	Acide perchlorique 0,1 M	T. phosphorique 0,1 M
Durée de l'hydrogénation. . .	30 minutes	30 minutes
Concentration initiale en A. D. S.	1,00 10^{-2} M	1,00 10^{-2} M
Volume d'hydrogène absorbé . .	20 cm^3	19 cm^3
Pression	742 mm de Hg	758 mm de Hg
Température	24° C	26° C
Rendement ρH_2.	80 p. 100	76 p. 100

([38]) D. T. Bonney et W. J. Huff, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1937, 9, 157.

Les détails expérimentaux sont donnés page 292. Nous n'avons pu recouper nos résultats en dosant le produit formé car même en l'absence de catalyseur, celui-ci s'oxyde très rapidement à l'air ce qui rend son titrage pratiquement impossible. Ceci est en accord avec l'utilisation pratique de l'anthraquinonedisulfonate-2,7 dans l'analyse des gaz, les auteurs signalant que le produit est régénéré par simple agitation à l'air de la solution ([38]).

Aux erreurs d'expériences près, nous avons vérifié, en mesurant le volume d'hydrogène absorbé en fonction du temps, que la vitesse d'hydrogénation est sensiblement constante ce qui est bien en accord avec nos prévisions (limitation par la vitesse de dissolution de l'hydrogène.

Cyclohexanone. — L'hydrogénation catalytique de la cyclohexanone en cyclohexanol a été effectuée par de nombreux auteurs ([39]) à ([45]). Les catalyseurs suivants ont été utilisés : nickel Raney ([45]), nickel et nickel platiné ([41]), platine divisé ([39]) ([40]) ([42]) ([43]) ([44]), le solvant le plus couramment employé étant l'éthanol ([39]) ([40]) ([41]) ([45]).

Certains auteurs ont envisagé l'influence de l'acidité du milieu sur le rendement et sur la sélectivité de l'hydrogénation (arrêt au stade cyclohexanol sans fabriquer de cyclohexane). Les résultats obtenus sont contradictoires, les auteurs comparant le plus souvent des milieux non tamponnés.

D'après la position relative des courbes intensité-potentiel correspondant à l'oxydation de l'hydrogène d'une part et à la réduction de la cyclohexanone d'autre part (voir fig. 1 et 16) nous pouvons prévoir que l'hydrogénation catalytique de cette dernière est possible uniquement en milieu acide (acide perchlorique 0,1 M) mais qu'en milieu de *p*H supérieur à 5, la vitesse de la réaction est pratiquement nulle.

En milieu acide, la courbe de réduction de la cyclohexanone est très proche de celle de réduction de H^+ (voir fig. 16) donc la vitesse d'hydrogénation de cyclohexanone est plus petite que celle de la benzoquinone dans les mêmes conditions (voir p. 277).

Pour vérifier ces conclusions, nous avons effectué plusieurs hydrogénations catalytiques de cyclohexanone en présence de noir de platine à différents *p*H ; nous avons obtenu les résultats suivants :

([39]) G. Vavon, *C. R.*, 1912, **155**, 887 ; A. Skita, *Ber.*, 1915, **48**, 1497 ; G. Vavon et J. Detrie, *C. R.*, 1921, **172**, 1231.

([40]) K. Packendorff, *Ber.*, 1934, **67**, 905.

([41]) M. Delépine et A. Horeau, *C. R.*, 1935, **201**, 1301 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1937 [5], **4**, 31.

([42]) B. Foresti, *Ann. Chim. Applicata*, 1937, **27**, 359.

([43]) T. I. Vekhotko, *J. Gen. Chem. S.S.S.R.*, 1941, **11**, 99.

([44]) R. Baltzly, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4586.

([45]) R. B. Blance et D. T. Gibson, *J. Chem. Soc.*, 1954, 2487.

Quantité de catalyseur. . . .	100 mg	100 mg
Volume de solution.	100 ml	100 ml
Milieu	Acide perchlorique 0,1 M	T. phosphorique 0,1 M
Durée de l'hydrogénation . .	30 minutes	30 minutes
Concentration initiale en cyclohexanone	$0{,}77\ 10^{-2}$ M	$0{,}77\ 10^{-2}$ M
Concentration finale en cyclohexanone	$0{,}57\ 10^{-2}$ M	$0{,}77\ 10^{-2}$ M
Cyclohexanone hydrogénée . .	26 p. 100	0
Volume d'hydrogène absorbé. .	5 cm^3	0
Pression	751 mm de Hg	755 mm de Hg
Température	23° C	27° C
Rendement ρH_2.	28 p. 100	0

Les détails expérimentaux sont donnés page 292.

Nos résultats sont en accord avec les prévisions déduites de l'allure des courbes intensité-potentiel. Ils confirment en particulier l'influence de *p*H sur la vitesse d'hydrogénation de la cyclohexanone : la réaction est pratiquement nulle en milieu de *p*H supérieur à 5.

Conclusions. — Le tracé des courbes intensité-potentiel à une électrode de platine platiné correspondant à l'oxydation de l'hydrogène dissous d'une part et à la réduction d'une substance hydrogénable d'autre part, permet de prévoir les possibilités d'hydrogénation catalytique de cette substance en présence de mousse de platine.

Nous avons en particulier étudié l'influence du *p*H sur la vitesse d'hydrogénation de la benzoquinone et de la cyclohexanone ; nos résultats expérimentaux sont en accord avec les prévisions effectuées à partir de l'examen des courbes intensité-potentiel.

Hydrogénation en milieu alcoolique. — Dans le but de généraliser les résultats obtenus en solution aqueuse, nous avons étudié quelques hydrogénations catalysées par la mousse de platine en solution alcoolique. Nous avons donc tracé les courbes intensité-potentiel à une électrode de platine platiné des différentes substances mises en jeu.

Nous nous sommes limitée à un seul solvant couramment utilisé pour des hydrogénations catalytiques : l'éthanol à 95 p. 100 qui présente l'avantage de pouvoir être obtenu très pur.

Suivant le même plan d'étude que dans le cas des solutions aqueuses, nous avons tout d'abord examiné la forme et le déplacement des courbes intensité-potentiel du système H_2/H^+ en fonction de l'acidité du milieu.

Courbes intensité-potentiel du système H_2/H^+. — Malgré la faiblesse relative de la concentration de l'eau dans le solvant utilisé (5 p. 100),

différents auteurs ([46]) ont démontré l'existence dans un tel milieu d'acides forts et de bases fortes dont les solutions peuvent être considérées comme totalement dissociées. Nous avons uniquement envisagé le comportement électrochimique de solutions d'acide fort ou de base forte plus ou moins diluées, les milieux considérés ne contenant que des ions H^+ ou HO^-.

En l'absence d'hydrogène. — Le faisceau de courbes correspondant à la réduction de différentes solutions alcooliques en l'absence d'hydrogène est reproduit figure 17. L'électrolyte indifférent utilisé est du chlorure de lithium molaire.

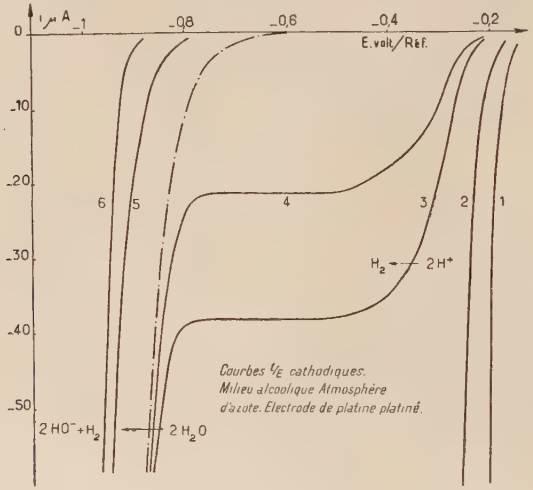


Fig. 17. — En traits mixtes solution LiCl M.
1, 2, 3 et 4 : HCl (0,1 ; 0,01 ; 0,002 et 0,001 M) LiCl M.
5 et 6 : LiOH (0,01 ; 0,001 M) LiCl M.

Nos résultats expérimentaux sont presque identiques à ceux obtenus en solution aqueuse (voir fig. 1), la seule différence étant qu'en solution alcoolique, le système H_2/H^+ n'est pas tout à fait rapide en présence de platine platiné. Il n'est donc pas possible de rendre compte quantitativement de l'allure des courbes expérimentales obtenues mais nous pouvons interpréter qualitativement les phénomènes observés. Nous sommes conduit à admettre que suivant la nature des ions en

([46]) I. I. Bezman et F. H. Verhoek, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1330 ; E. A. Braude, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1971.

solution et le potentiel considéré, deux réactions électrochimiques distinctes sont possibles (voir p. 245), à savoir :

1° la réduction des ions hydrogène :

$$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2; \qquad (1)$$

2° la réduction de l'eau :

$$2H_2O + 2e \rightleftarrows H_2 + 2HO^-. \qquad (2)$$

En milieu neutre, en l'absence d'une quantité notable d'ions hydrogène en solution, seule la réduction directe de H_2O, complexe moins stable que HCH_3CH_2O, est possible (voir p. 252). Sur la figure 17 est reproduite la courbe intensité-potentiel correspondant à la réduction d'une solution neutre non tamponnée (chlorure de lithium molaire).

En milieu acide, la concentration des ions hydrogène en solution est suffisamment élevée pour que leur réduction directe suivant (1) ait lieu avec une vitesse notable. Les courbes 1, 2, 3 et 4 de la figure 17 correspondent à la réduction de solutions d'acide chlorhydrique respectivement 0,1, 0,01, 0,002 et 0,001 molaire. En milieu fortement acide (courbes 1 et 2), les courbes ne présentent pas de palier de diffusion. Par contre, en milieu faiblement acide (courbes 3 et 4), il est possible de mettre en évidence la réduction successive des ions hydrogène et celle de l'eau. Les courbes 3 et 4 présentent un palier dont la hauteur est proportionnelle à la concentration des ions hydrogène en solution puis une partie rapidement descendante se confondant avec la courbe obtenue en milieu neutre : cette dernière partie correspond à la réduction directe de l'eau. La courbe intensité-potentiel d'une solution neutre non tamponnée apparaît alors comme une limite vers laquelle tendent les courbes intensité-potentiel correspondant à des solutions acides de plus en plus diluées.

En milieu alcalin, la concentration des ions hydrogène en solution est extrêmement faible et seule la réduction directe de l'eau suivant (2) a lieu avec une vitesse notable ; cette réduction est fonction du *p*H (courbes 5 et 6 de la figure 17).

En présence d'hydrogène. — Nous avons limité notre étude aux milieux effectivement utilisés par la suite pour effectuer des hydrogénations. Nos résultats expérimentaux (faisceau de courbes de la figure 18) confirment ceux obtenus en l'absence d'hydrogène : en présence de platine platiné, le système H_2/H^+ est moins rapide en solution alcoolique qu'en solution aqueuse (voir fig. 2).

Enfin, en solution alcoolique la solubilité de l'hydrogène est bien plus élevée qu'en solution aqueuse ; les paliers de diffusion anodiques correspondant à l'oxydation de H_2 ne sont donc pas visibles sur les

courbes de la figure 18 car le domaine étudié est celui des faibles densités de courant.

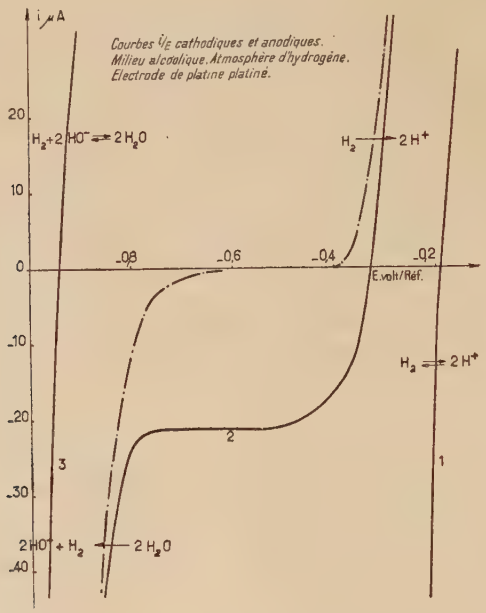


Fig. 18. — En traits mixtes solution LiCl M.
1 et 2 : HCl (0,01 et 0,001 M), LiCl M. — 3 : $(C_2H_5)_4NOH$ 0,03 M, LiCl M.

Par ailleurs, nous pouvons déduire de l'examen de la figure 18 que le fonctionnement de l'électrode à hydrogène en milieu hydroéthanolique est analogue à celui observé en milieu aqueux, il n'est possible qu'en solution suffisamment tamponnée.

Courbes intensité-potentiel à l'électrode de platine platiné de différentes substances hydrogénables. — Nous n'avons envisagé que les milieux très acides, ou très alcalins.

Benzoquinone. — Nous avons tracé les courbes intensité-potentiel à l'électrode de platine platiné de la benzoquinone et de la benzohydroquinone en milieu acide. Nous avons vu en effet (p. 279) qu'en milieu alcalin, la benzoquinone se dégradait et ne pouvait être utilisée. La figure 19 reproduit les résultats expérimentaux obtenus.

Nous voyons que : — le système benzoquinone/benzohydroquinone n'est pas rapide à l'électrode de platine platiné ; les valeurs des poten-

tiels de demi-vague anodique et cathodique diffèrent en effet de 250 mV en milieu acide chlorhydrique environ 1 M.

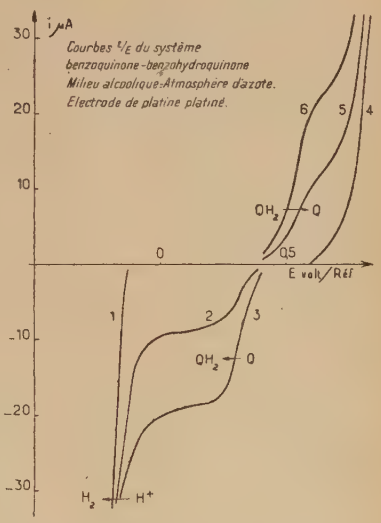


Fig. 19. — 1 : réduction HCl 1 M. — 2 : réduction HCl 1 M ; benzoquinone 0,001 M. — 3 : réduction HCl 1 M ; benzoquinone 0,002 M. — 4 : oxydation HCl 1 M. — 5 : oxydation HCl 1 M ; benzohydroquinone 0,001 M. — 6 : oxydation HCl 1 M ; benzohydroquinone 0,002 M.

— les vagues, correspondant à la réduction de la benzoquinone d'une part et à l'oxydation de la benzohydroquinone d'autre part, ont une hauteur proportionnelle à la concentration en solution soit de la benzoquinone, soit de la benzohydroquinone.

Cyclohexanone. — Nous avons tracé les courbes intensité-potentiel de réduction de la cyclohexanone et du cyclohexanol en milieux acide et alcalin à l'électrode de platine platiné (fig. 20).

Nous pouvons en déduire les résultats suivants :

— en milieu acide, la cyclohexanone n'est électroactive qu'à des concentrations relativement élevées (0,1 à 1 M) tandis que le cyclohexanol n'est pratiquement pas électroactif ;

— en milieu alcalin, l'électroactivité de la cyclohexanone (solution 1 M) est très faible tandis que celle du cyclohexanol est pratiquement nulle.

Hydrogénation catalytique. — Benzoquinone. — D'après nos résultats expérimentaux, étant donné la position relative des courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'hydrogène d'une part et de réduction de la benzoquinone d'autre part (voir fig. 18 et 19), nous pouvons prévoir que l'hydrogénation catalytique de la benzoquinone en milieu acide est possible.

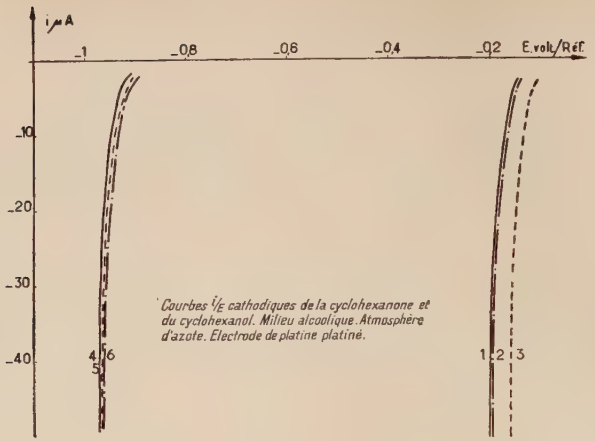


Fig. 20. — 1 : HCl 1 M. — 2 : HCl 1 M ; cyclohexanol 1 M. — 3 : HCl 1 M ; cyclohexanone 1 M. — 4 : $(C_2H_5)_4NOH$ 0,03 M, LiCl M. — 5 : $(C_2H_5)_4NOH$ 0,03 M, LiCl M ; cyclohexanol 1 M. — 6 : $(C_2H_5)_4NOH$ 0,03 M, LiCl M ; cyclohexanone 1 M.

Si la solution de benzoquinone est environ 0,5 M nous sommes dans le cas traité page 276, c'est-a-dire que la vitesse initiale d'hydrogénation est proportionnelle à la quantité d'hydrogène dissous.

Une hydrogénation en milieu acide a donné les résultats suivants :

Quantité de catalyseur	100 mg
Volume de solution	50 ml
Milieu	Acide chlorhydrique : 1 M.
Durée de l'hydrogénation	60 minutes
Concentration initiale de Q	0,49 M
Concentration finale de H_2Q	0,34 M
Benzoquinone hydrogénée	69 p. 100
Volume d'hydrogène absorbé	428 cm^3
Pression	755 mm de Hg
Température	29° C
Rendement ρH_2	70 p. 100

Les détails expérimentaux sont donnés page 292.

Aux erreurs d'expérience près, la vitesse d'hydrogénation est sensiblement constante ce qui est bien en accord avec nos prévisions (limitation par la vitesse de dissolution de l'hydrogène).

Cyclohexanone. — D'après l'examen des courbes intensité-potentiel (voir fig. 18 et 20), l'hydrogénation catalytique de la cyclohexanone en

cyclohexanol est possible à la fois en milieu acide et en milieu alcalin.

En milieu acide, la courbe de réduction de la cyclohexanone est très proche de celle de réduction de H^+ (voir fig. 20), donc la vitesse d'hydrogénation de la cyclohexanone est plus petite que celle de la benzoquinone dans les mêmes conditions (voir p. 277).

En milieu alcalin, la courbe de réduction de la cyclohexanone est presque confondue avec celle de réduction de H^+ (voir fig. 20) donc la vitesse d'hydrogénation de la cyclohexanone en milieu alcalin est plus faible qu'en milieu acide (voir p. 277).

Expérimentalement, nous avons obtenu les résultats suivants :

Quantité de catalyseur. . . .	100 mg	100 mg
Volume de solution.	50 ml	50 ml
Milieu.	HCl 1 M	$(C_2H_5)_4NOH$ 0,3 M LiCl 1 M
Durée de l'hydrogénation . . .	60 minutes	60 minutes
Concentration initiale en cyclohexanone	0,38 M	0,38 M
Concentration finale en cyclohexanone	0,19 M	0,36 M
Cyclohexanone hydrogénée . .	50 p. 100	5 p. 100
Volume d'hydrogène absorbé . .	253 cm^3	20 cm^3
Pression	755 mm de Hg	757 mm de Hg
Température.	29° C	29° C
Rendement ρH_2.	51 p. 100	4 p. 100

Les détails expérimentaux sont donnés page 292.

Nos résultats sont en accord avec les prévisions déduites de l'allure des courbes intensité-potentiel. Ils confirment en particulier que le rendement de l'hydrogénation de la cyclohexanone est plus élevé en milieu acide qu'en milieu alcalin.

Conclusions. — De même qu'en solution aqueuse, nos expériences montrent que le tracé des courbes intensité-potentiel à une électrode de platine platiné d'oxydation de l'hydrogène dissous d'une part, et de réduction d'une substance hydrogénable d'autre part, permet de prévoir les réactions d'hydrogénation catalysées par la mousse de platine en solution alcoolique.

Nous pensons que cette méthode d'étude peut être appliquée aux hydrogénations effectuées en solvant protolytique.

Annexe expérimentale. — Tracé des courbes intensité-potentiel. — Montage. — Les tracés ont été effectués à l'aide d'un dispositif enregistreur. Le montage à trois électrodes est identique à celui décrit page 254. Une

source de tension constante constituée par quatre éléments de pile de 1,5 V montés en série est appliquée aux bornes d'un potentiomètre calibré entraîné par un moteur synchrone Lip (vitesse de rotation 1 tour en 20 minutes). L'alimentation du moteur est faite par l'intermédiaire d'une minuterie-contacteur Crouzet type 87 réglée de manière à permettre une polarisation de 20 mV en 12 secondes suivie d'un arrêt de 2 minutes. Un suiveur de spot « photodyne » Sefram permet d'enregistrer les variations de l'intensité du courant en fonction du temps donc du potentiel d'électrode, et fournit directement le tracé des courbes intensité-potentiel. Ce mode d'enregistrement continu permet de contrôler que l'état de régime est effectivement atteint à l'électrode.

Electrodes (voir p. 255).

Cellule d'électrolyse (voir p. 255).

Préparation des solutions. — Tous les produits minéraux utilisés sont des produits Prolabo pour analyses, sauf le perchlorate de sodium et le chlorure de lithium (purs Prolabo). Hydroxyde de tétraéthylammonium solution à 25 p. 100 environ B. D. H. Lab. Rgt. Anthraquinone-disulfonate-2,7 sel de sodium purifié B. D. H. Lab. Rgt. Benzoquinone pure Prolabo recristallisée dans l'éther de pétrole : $F = 115°$. Benzohydroquinone pour analyses Prolabo. Cyclohexanone pour usages scientifiques Prolabo redistillée : $E = 154°$; $n^{21} = 1{,}5000$. Cyclohexanol pour usages scientifiques Prolabo redistillé : $E = 161°$; $n^{20} = 1{,}4660$.

Hydrogénation catalytique. — Préparation du catalyseur. — Le noir de platine a été préparé suivant une méthode classique en synthèse organique : réduction d'un sel de platine IV par le formol en milieu alcalin ([47]).

Appareillage. — Nous avons utilisé un appareil à hydrogéner de laboratoire en pyrex, appareil classique permettant des hydrogénations à pression et température ordinaires.

Conduite d'une hydrogénation. — L'hydrogénation est effectuée dans un col de cygne en pyrex (de 50 ou de 100 ml). Le solvant contenant le catalyseur est préalablement saturé d'hydrogène (durée 30 à 60 minutes) puis le produit à hydrogéner est introduit. On note alors périodiquement le volume d'hydrogène absorbé.

Dosages. — Benzoquinone. — Polarographie en milieu tampon phosphorique 0,2 M ($pH \sim 7$) de solutions 1 à 5 10^{-4} M. Précision 2 p. 100 ([27]).

([47]) E. Müller, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, Band 4, II, 165.

Benzohydroquinone. — Titrage par une solution d'iode 0,01 N en milieu bicarbonate (indicateur empois d'amidon) de solutions contenant 1 à 5 mg de benzohydroquinone. Précision 1 p. 100 ([48]).

Cyclohexanone. — Polarographie en milieu tampon acétique 0,1 M et chlorhydrate de semicarbazide 0,1 M ($pH \sim 4{,}6$) de solution 1 à 5 10^{-4} M. Précision 2 p. 100 ([49]).

CONCLUSIONS

La seule connaissance des potentiels d'oxydo-réduction, caractéristiques d'un état d'équilibre, ne permet pas de prévoir le comportement d'une substance oxydante ou réductrice en présence d'une électrode donnée. La prévision quantitative de la vitesse des réactions électrochimiques effectuées à une électrode est cependant possible grâce au tracé des courbes intensité-potentiel.

Nous avons pu montrer que les réactions d'hydrogénation catalysées par la mousse de platine peuvent elles aussi être déduites de l'examen de courbes intensité-potentiel caractérisant le comportement à une électrode de platine platiné de l'hydrogène dissous d'une part et du produit à hydrogéner d'autre part. Mais la présence d'un solvant, susceptible d'être réduit ou oxydé lui aussi, limite les réactions des composés réductibles et oxydables en solution. Ainsi, en milieu aqueux, les ions hydrogène et l'eau sont réductibles tandis que les ions hydroxyde et l'eau sont oxydables.

Nous avons alors vérifié que les courbes intensité-potentiel à une électrode de platine platiné du système H_2/H^+ pouvaient être interprétées en admettant l'existence de deux réactions électrochimiques distinctes :

$$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$$
$$2H_2O + 2e \rightleftarrows H_2 + 2HO^-.$$

Suivant la nature et la concentration des ions en solution ainsi que le potentiel de l'électrode, l'une ou l'autre de ces deux réactions est prépondérante. Cette interprétation a pu être généralisée au cas de solutions contenant des acides et des bases faibles, en considérant la réaction :

$$2HA + 2e \rightleftarrows H_2 + 2A^-.$$

La connaissance des courbes intensité-potentiel relatives aux propriétés oxydo-réductrices de l'eau permet de prévoir de nombreuses

([48]) V. Simon, J. Zyka, *Coll. Czech. Chem. Commun*, 1956, **21**, 327.
([49]) D. M. Coulson, *Anal. Chim. Acta*, 1958, **19**, 284.

applications analytiques. Nous avons envisagé les possibilités offertes par les différentes méthodes électrochimiques : coulométrie, potentiométrie, ampérométrie, puis réalisé expérimentalement quelques dosages d'un intérêt particulier.

La dernière partie de notre travail a été consacrée à l'étude de l'hydrogénation catalytique de la benzoquinone et de la cyclohexanone en présence de mousse de platine. Nous avons pu prévoir les résultats expérimentaux obtenus grâce au tracé des courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de la benzoquinone et de la cyclohexanone à l'électrode de platine platiné. Nous avons pu en particulier rendre compte de l'influence de l'acidité sur la vitesse de réaction tant en milieu aqueux qu'en milieu hydroalcoolique.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3379, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4050. — 2-1960.

LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU NITRATE D'AMMONIUM PUR. ACTIONS CATALYTIQUES DE DIVERS COMPOSÉS MINÉRAUX (*)

Par Georges GUIOCHON

SOMMAIRE

Introduction.

Chapitre premier. — Méthodes et Instruments.

Chapitre II. — Étude de la décomposition du nitrate d'ammonium pur.

Chapitre III. — Étude de l'influence de quelques composés minéraux.

Chapitre IV. — Étude de l'influence des composés halogénés.

Chapitre V. — Action des composés du chrome.

Conclusion.

Bibliographie.

INTRODUCTION

Le nitrate d'ammonium est produit annuellement par millions de tonnes, : c'est d'abord un excellent engrais qui apporte au sol l'azote nitrique et l'azote ammoniacal ; il entre d'autre part dans la composition de nombreux explosifs et de comburants pour fusées ; c'est, enfin, la matière première de départ pour fabriquer le protoxyde d'azote, utilisé comme anesthésique.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 9 juin 1958 devant la Commission d'examen.

Mais ses propriétés oxydantes et explosives le rendent plus ou moins dangereux suivant les conditions dans lesquelles il est fabriqué, stocké, transporté, manutentionné.

Malgré les précautions prises, le nitrate d'ammonium est responsable de nombreux accidents, prenant l'allure de catastrophes nationales lorsqu'ils intéressent d'importantes masses de ce sel (parfois plusieurs milliers de tonnes). On compte une trentaine d'accidents graves : explosions, incendies suivis ou non d'explosion. Chacun d'eux pris isolément pourrait s'expliquer par la malchance, des coïncidences exceptionnelles, des maladresses ou des fautes. Mais l'ensemble montre bien que les précautions prises n'étaient pas toujours adéquates. Or, il faut bien constater que si certaines de ces précautions résultaient de réglementations empiriques sans fondement scientifique, d'autres avaient été édictées à la suite d'études scientifiques qui semblaient sérieuses. Par exemple, le tir à la mine dans les dépôts de nitrate d'ammonium, pris en masse du fait de la recristallisation causée par l'absorption d'eau, avait été autorisé en Allemagne à la suite de nombreuses expériences. Plusieurs dizaines de milliers de tirs ont été effectués à Oppau. Pourtant deux wagons ont explosé à Kriewald en 1922, à la suite d'un tir de mine.

Les travaux de Laffitte, de Cook et Talbot (15) et de quelques autres (5) ont, depuis, montré que la propagation d'une détonation ne se faisait que si la section offerte à son passage était suffisante ; sinon, il y a étouffement. Il faut un diamètre d'une quinzaine de centimètres dans le cas du nitrate d'ammonium, pour que la détonation se propage. Or, les expériences négatives évoquées plus haut avaient été faites avec des cartouches de diamètre bien inférieur.

Ceci doit inciter à la plus grande prudence dans l'interprétation ou l'extrapolation des expériences. Les phénomènes étudiés prennent une importance variable suivant les masses mises en jeu ; l'évacuation par conductivité thermique, de l'énergie dégagée, devient de plus en plus difficile quand la masse croît : on atteint ainsi plus aisément des températures internes dangereuses.

Il s'ensuit, certes, que l'extrapolation de résultats d'expériences réalisées sur des petits échantillons, de masses comprises entre 100 mg et quelques grammes par exemple, pour supputer le comportement de quelques milliers de tonnes, est assez aventureuse et ne peut que préparer des expériences à échelle intermédiaire.

Il est cependant essentiel de connaître les processus élémentaires pour essayer de comprendre les phénomènes d'ensemble. Or, quand il nous a été proposé de préciser les facteurs d'instabilité du nitrate d'ammonium, nous avons été frappés par les nombreuses contradictions qui apparaissent dans les données bibliographiques.

A l'échelle même du gramme, la façon dont se comporte le nitrate d'ammonium semblait très incomplètement connue.

Nos études ont donc commencé en cherchant à lever les contradictions les plus marquées ; nous avons pu montrer que la décomposition du nitrate d'ammonium pur se fait, en phase liquide, suivant un mécanisme simple ; à celui-ci viennent se superposer diverses réactions en phase gazeuse, dont l'importance dépend des conditions opératoires : d'où la complexité apparente et changeante des résultats globaux.

Nous avons également étudié l'influence sur la décomposition en phase liquide du nitrate d'ammonium de divers composés minéraux. Quelques-uns d'entre eux exercent une action accélératrice très marquée, spécialement les composés minéraux halogénés, les composés du chrome et du cobalt.

L'intérêt de ces réactions n'est pas seulement scientifique ; en effet, certaines de ces impuretés sont susceptibles d'être introduites dans le nitrate d'ammonium industriel, au cours de sa fabrication. Une limitation de ces divers types d'impuretés est de nature à réduire certains des risques que comportent la fabrication et l'emploi du nitrate d'ammonium.

CHAPITRE PREMIER

Méthodes et instruments.

Nous avons utilisé systématiquement, au cours de notre travail, plusieurs techniques pour étudier la variation de la vitesse de décomposition en fonction de nombreux paramètres (température, masse de nitrate d'ammonium, nature et concentration des impuretés), ainsi que la nature des produits dégagés par ces réactions. Nous décrivons ici les méthodes et les appareils mis en œuvre :

— thermogravimétrie,
— analyse thermique différentielle à température constante,
— chromatographie de gaz.

A. **Thermogravimétrie. — Principe.** — Le principe de la thermogravimétrie a été exposé pour la première fois par Guichard (*Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, 62, 251, 381).

Il consiste à enregistrer en fonction du temps le poids d'un échantillon du corps étudié, placé dans un four (24). A partir de la courbe de variation de poids, on peut calculer la vitesse instantanée de transformation (vitesse de perte de poids dans le cas d'une décomposition). Si l'on connaît la température de l'échantillon au moment où l'on a mesuré sa vitesse de décomposition, on peut entreprendre une étude cinétique de la réaction.

Il faut donc pouvoir discerner ce qui, dans la vitesse de perte de poids, correspond à la réaction étudiée : il peut en effet y avoir superposition de plusieurs phénomènes. Dans le cas du nitrate d'ammonium pur, la perte de poids est provoquée à la fois par la décomposition et par l'évaporation. Pour pouvoir séparer ces phénomènes, nous avons toujours opéré à température constante.

Mesure de la vitesse de perte de poids. — Nous avons utilisé la thermo-balance Adamel, système Chevenard, à enregistrement graphique, dans laquelle le fléau est suspendu à deux fils fins, ce qui assure une meilleure fidélité dans le temps, le creuset se trouvant placé dans un four situé au-dessus du fléau, ce qui limite l'action des courants de convection.

La mesure de la vitesse de perte de poids se fait par dérivation graphique à partir des enregistrements de variation du poids en fonction du temps. L'erreur graphique qui en résulte est à peu près constante, elle correspond à un angle indépendant des conditions de l'étalonnage, cette erreur est de 0,01 mg/minute pour une vitesse de déroulement de papier de 10 cm/heure, la plus fréquemment utilisée. La sensibilité de la balance est de 0,5 mg et la vitesse de perte de poids minimale détectable de 0,0003 mg/minute.

Mesure de la température. — La mesure de la température se fait grâce à un thermo-couple en chromel-alumel, soigneusement étalonné et périodiquement vérifié. Cette mesure est très importante. Elle

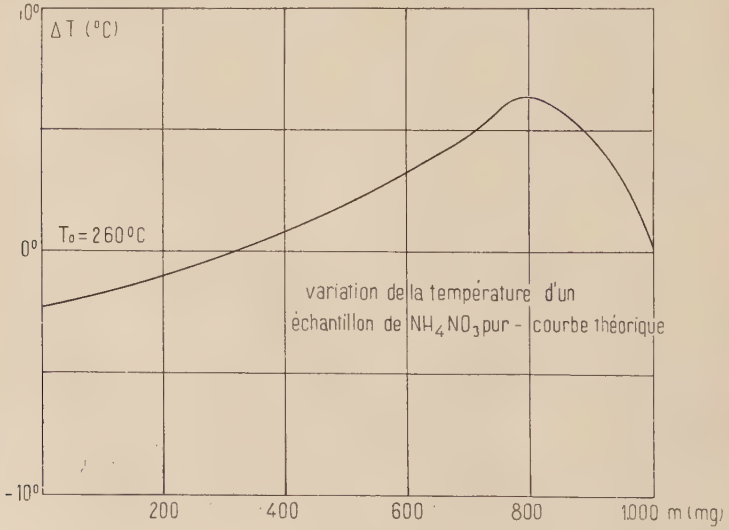


Fig. 1.

est très délicate car on ne mesure en général que la température du four où se trouve l'échantillon. Pour qu'elle coïncide avec celle de l'échantillon, il faut qu'il ne soit pas le siège de phénomènes thermiques trop importants ni surtout trop rapides. Nous avons essayé de faire le calcul théorique de la différence ΔT entre la température de l'échantillon et celle du four en tenant compte de la vitesse de décomposition et du coefficient de conductivité thermique du creuset, mesuré en étudiant sa loi d'échauffement et de refroidissement. Ce calcul conduit à des valeurs de ΔT qui, dans le cas d'échantillons de 200 mg de nitrate pur, sont inférieures à quelques degrés jusqu'à 280° C, ce que confirme l'expérience (fig. 1). Dans le cas de la décomposition accélérée par une impureté, nous ne devons pas tenir compte sans la plus grande prudence, de vitesses de décomposition dépassant 10 mg/minute, valeur encore faible : l'expérience confirme pourtant ces chiffres.

Préparation de l'échantillon. — C'est un point très important auquel nous avons apporté beaucoup de soin. Séché sous vide à température modérée et conservé sous vide, le nitrate d'ammonium est pesé quand il est introduit dans le creuset. Il est suffisamment hygroscopique pour absorber alors de petites quantités d'eau qu'il perd pendant sa mise en température. Le produit ainsi que les additions éventuelles sont très purs ([1]). Le mélange est effectué au mortier sur des quantités assez importantes, conservées sous vide. Les proportions indiquées par la suite s'entendent en grammes pour 100 g de mélange final.

Les creusets utilisés sont des creusets en verre pyrex de différents diamètres, 16 mm en général. Ils sont munis d'un couvercle. Nous n'avons constaté aucune attaque, sauf dans l'étude des fluorures.

Conclusion. — Pour être bien sûr de ce que nous mesurions, nous avons recherché les diverses causes de perte de poids apparentes qui pourraient intervenir. Les variations de poussée d'Archimède dues à la disparition de l'échantillon remplacé par un égal volume d'air ou à la saturation de l'atmosphère du four en nitrate d'ammonium ne dépassent pas 0,2 mg et sont négligeables, même dans l'établissement d'un régime stationnaire. La poussée due à la réaction des gaz s'échappant du creuset est négligeable jusque vers 300°, dans le cas du nitrate d'ammonium pur. Mais cet effet croît très vite (en fonction du carré de la vitesse de décomposition). Il est responsable de la projection et de la chute du couvercle du creuset dans le cas de réactions très rapides, cas d'ailleurs

([1]) Nous avons vérifié que nos réactifs correspondaient bien aux spécifications de l'*American Chemical Society* (*Reagents Chemicals*, Washington, 1950). Le nitrate d'ammonium utilisé contient notamment moins de 5 p.p.m. d'halogènes (exprimés en Cl^-) moins de 60 p.p.m. de HNO_3 libre et moins de 3 p.p.m. de métaux lourds.

où l'échantillon ne restant pas isotherme, la mesure de vitesse perd beaucoup de son intérêt.

La thermogravimétrie a été très largement utilisée et nous a fourni, dans de bonnes conditions de reproductibilité des essais, plusieurs milliers d'enregistrements sur l'interprétation desquels est basé ce travail.

B. **Analyse thermique différentielle.** — **Principe.** — Il consiste généralement à enregistrer la différence de température entre un témoin et la substance à analyser, en fonction de la température lentement croissante. Tant que la substance étudiée n'est le siège d'aucune transformation, cette différence est nulle. Elle cesse de l'être lorsqu'un effet thermique se manifeste dans le corps étudié, on observe alors une différence de température qui tend vers zéro lorsque la transformation est terminée. L'enregistrement présente ainsi un pic caractéristique, dont l'aire est liée à l'énergie de la transformation.

Quelques études d'analyse thermique différentielle ont été faites sur le nitrate d'ammonium par divers auteurs. Les pics obtenus après la fusion de ce sel ne signifient pas que la réaction démarre à une température fixe (qui serait d'ailleurs variable avec les conditions opératoires et les auteurs), mais que dans des conditions données, l'effet thermique commence à se manifester d'une façon appréciable aux environs de cette température.

Application. — Nous avons étudié plus particulièrement les réactions du nitrate d'ammonium avec les halogénures. Nous avons mis en évidence l'existence d'une période d'induction dont nous avons souvent mesuré la valeur par analyse thermique différentielle à température constante. Nous avons pour cela fait réaliser trois petits vases à double paroi, type Dewar, non scellés mais réunis à une prise de vide commune, ce qui permet de les porter rapidement à la température désirée et ensuite de bien les isoler thermiquement. Deux d'entre eux contiennent du nitrate d'ammonium pur et le troisième le mélange de sel et d'halogénure. L'un des témoins sert à l'analyse thermique différentielle, l'autre à la mesure et à la régulation de la température. L'enregistrement de la température différentielle se fait alors en fonction du temps (fig. 2).

L'aire des pics n'est pas utilisable dans ce cas pour étudier l'énergie de réaction car la réaction est violente : la capacité calorifique et le coefficient de conductivité thermique varient beaucoup. La fraction de la masse de l'échantillon qui a réagi ne peut d'ailleurs pas être estimée avec précision étant donné les débordements.

Par contre, nous avons pu ainsi réaliser une étude assez complète de la période d'induction des halogénures. Ce montage a également été utilisé avec de légères modifications pour l'étude de l'influence de l'in-

jection du chlore et de quelques autres corps dans le nitrate d'ammonium fondu.

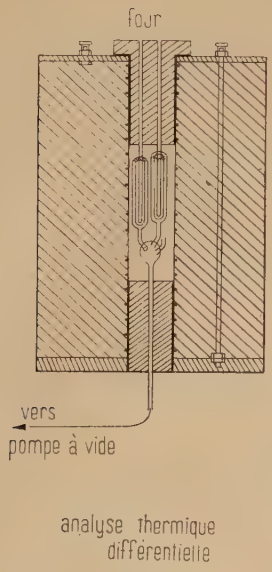


Fig. 2.

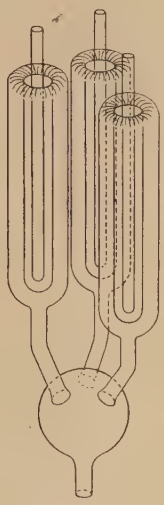


Fig. 2 *bis*.

C. **Analyse des gaz.** — **Principe.** — Nous avons analysé les gaz dégagés par la décomposition du nitrate d'ammonium pur ou en présence de diverses additions. Nous avons utilisé pour cela la chromatographie en phase gazeuse. Cette technique permet de séparer les divers constituants d'un mélange gazeux en le faisant passer, entraîné par un gaz inerte, sur un corps adsorbant dont l'affinité est différente pour chacun des constituants qui seront ainsi retenus plus ou moins longtemps dans la colonne d'adsorbant. Nous avons utilisé deux colonnes : l'une en gel de silice permet de séparer l'azote, l'oxyde azotique, le protoxyde d'azote et le peroxyde d'azote (l'oxygène n'est pas séparé de l'azote) ; l'autre, constituée de tamis moléculaire de 5 Å [1], sépare l'oxygène de l'azote mais adsorbe irréversiblement le protoxyde et le peroxyde d'azote. Ces deux colonnes ne permettent pas de doser l'eau qu'elles adsorbent. Le gaz porteur était l'hélium.

Réalisation. — Le prélèvement de gaz est particulièrement délicat. Il faut en effet éviter l'introduction de traces d'air et réduire au mini-

(1) Zéolithes artificielles.

mum les réactions en phase gazeuse. Nous avons été conduits à réaliser un appareil dans lequel les gaz de la décomposition sont rapidement entraînés par un gaz inerte, trempés au contact d'une paroi froide sur laquelle se condensent les vapeurs de nitrate d'ammonium entraînées, puis recueillis sur le mercure ; ils sont ensuite injectés dans un appareil Perkin-Elmer.

La précision des mesures est de 2 p. 100 environ et la limite de sensibilité est probablement inférieure à 10^{-4} cm^3 du gaz recherché, pour les gaz étudiés ici et dans nos conditions opératoires.

Nous avons pu ainsi effectuer diverses analyses de gaz sur de faibles échantillons, à des intervalles de temps assez rapprochés pour que nous puissions suivre l'évolution des produits dégagés par une réaction.

CHAPITRE II

Étude de la décomposition du nitrate d'ammonium pur.

Bibliographie. — La décomposition thermique du nitrate d'ammonium a fait l'objet de très nombreux travaux, en raison de son importance. Dans cette bibliographie nous allons exposer les principaux résultats et les contradictions qui apparaissent à la lecture des publications, dont certaines datent, il est vrai, de plus d'un siècle.

Études qualitatives. — Le nitrate d'ammonium pur fond à 169°6. On ne sait pas si le sel solide se décompose comme le liquide en protoxyde d'azote et eau. Il possède une forte tension de vapeur et la sublimation a parfois été confondue avec une décomposition :

— Le sel fondu se décompose suivant la réaction :

(1) $$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O,$$

il se dissocie en même temps (27), (28) :

(2) $$NH_4NO_3 \rightarrow HNO_3 + NH_3$$

sans que l'on puisse dire si cette dissociation se produit avant l'évaporation ou au moment où elle a lieu. On constate seulement que la vapeur est entièrement dissociée. Il peut s'ensuivre des réactions en phase gazeuse entre l'acide nitrique et l'ammoniac, en particulier la réaction :

(3) $$3HNO_3 + 5NH_3 \rightarrow 4N_2 + 9H_2O$$

qui a parfois été donnée comme réaction de décomposition du nitrate d'ammonium, pour expliquer la présence d'acide nitrique et d'azote constatée dans les gaz dégagés. Remarquons que cette réaction est globalement la même que celle mise en évidence par P. Montagne dans la décomposition catalytique des solutions de nitrate d'ammonium (58).

Certains auteurs se sont demandé si le nitrate d'ammonium fondu se décomposait aux températures voisines du point de fusion. Ils ont cru possible de fixer une température de début de décomposition. Les déterminations qui en ont été faites varient de 170° C à 210° C. Seule pourtant la solidification pourrait interrompre le mécanisme, mais la vitesse de décomposition décroissant avec la température devient très faible dans ce domaine, si bien qu'elle peut passer inaperçue dans des expériences insuffisamment précises ;

— Aux températures élevées, supérieures, suivant les auteurs, à 260° ou 300° C, on a parfois constaté des explosions plus ou moins brutales. Il semble que l'on observe toujours un tel phénomène à une température plus ou moins élevée, lorsqu'on utilise des récipients clos et qu'on ne l'observe jamais en vase ouvert. S'agit-il d'un éclatement du vase sous la pression, d'une explosion spontanée de la phase liquide ou d'une explosion induite par la déflagration de mélanges gazeux inflammables produits par les réactions en phase gazeuse et contenant $HNO_3 + NO_2 + NO + NH_3$? La question reste posée.

— La composition des gaz dégagés au cours de la décomposition est également controversée. A côté de l'eau et du protoxyde d'azote, on trouve de l'azote et des quantités, très variables avec les auteurs, d'oxyde azotique, de peroxyde d'azote, d'ammoniac et d'oxygène. La fraction condensée contient du nitrate d'ammonium et de l'acide nitrique. Lorsque, aux températures élevées, le nitrate d'ammonium est entièrement dissocié, le mélange gazeux obtenu serait explosif ; il est probablement aussi le siège de réactions entre N_2O, NH_3 et HNO_3, lui-même dissocié.

Études quantitatives du phénomène. — Quelques-uns des mémoires les plus récents apportent des données quantitatives sur la décomposition du nitrate d'ammonium.

Wood et Wise (87) ont étudié entre 200° et 300° le comportement d'échantillons de 80 à 1 000 mg de sel enfermé en ampoules scellées puis chauffées à la température désirée. Au bout d'un temps donné, l'ampoule refroidie est brisée sous l'eau, l'acide nitrique libre et l'ion ammonium sont dosés chimiquement. Ce procédé évite l'appauvrissement du sel fondu en certains réactifs volatils qu'on peut chercher à y introduire (acide nitrique, ammoniac). Mais comme la pression maximum admissible dans une ampoule de verre est assez faible, il conduit à avoir une phase vapeur importante dont les réactions viendront se superposer à la décomposition et consommeront ces réactifs volatils, provoquant

l'acidification progressive du mélange, qui est probablement en grande partie imputable à la réaction (3). Les valeurs de vitesse de réaction ainsi obtenues semblent assez élevées.

M. A. Cook et M. Taylor Abegg (17) ont étudié la cinétique de décomposition par la méthode thermogravimétrique à l'aide d'un ressort spiral de quartz. Leurs expériences ont été réalisées entre 217° et 267° C et ont porté sur des masses comprises entre 123 et 178 mg. Pour tenir compte de l'évaporation du nitrate d'ammonium, ils ont mesuré les variations de pression en vase clos à diverses températures, d'où ils ont déduit la vitesse d'évaporation ; ceci est assez critiquable, car la vitesse d'évaporation est fonction de la différence entre la tension de vapeur et la pression partielle et dépend donc des nombreux facteurs fixant cette pression partielle, ainsi que de l'existence de parois froides dans le four.

A. J. B. Robertson (64) a étudié la vitesse de décomposition d'échantillons de 2 à 123 mg à des températures comprises entre 243° et 361° C. Il a mesuré les variations de pression des gaz dégagés par la réaction effectuée dans le vide, ce qui favorise l'évaporation, dont il n'a pas tenu compte dans ses mesures. Il reconnaît cette lacune et attribue à des réactions en phase gazeuse la formation de peroxyde d'azote observée à haute température.

On peut déduire d'un tableau annexe du mémoire de Shah et Oza des données numériques sur la vitesse de décomposition qu'ils n'ont pas calculée (68).

Les résultats ainsi obtenus font l'objet de la figure 3. Ils peuvent aussi se résumer dans le tableau ci-dessous :

Tableau I

	Shah et Oza (I)	Robertson (II)	Wood et Wise (III)	Cook et Taylor Abegg (IV)
Énergie d'activation cal/mole . . .	39 000 ± 3 000	40 500 ± 2 500	31 400	38 300 ± 300
Valeur de la vitesse de décomposition à 250° C, sec^{-1} .	0,00032	0,0010	14 c [1]	0,00022

Sauf Wood et Wise, ces auteurs sont d'accord pour affirmer que la réaction est du premier ordre.

---

[1] c étant la concentration en HNO_3 libre, soit pour une concentration de 6.10^{-5}, k = 0,00084.

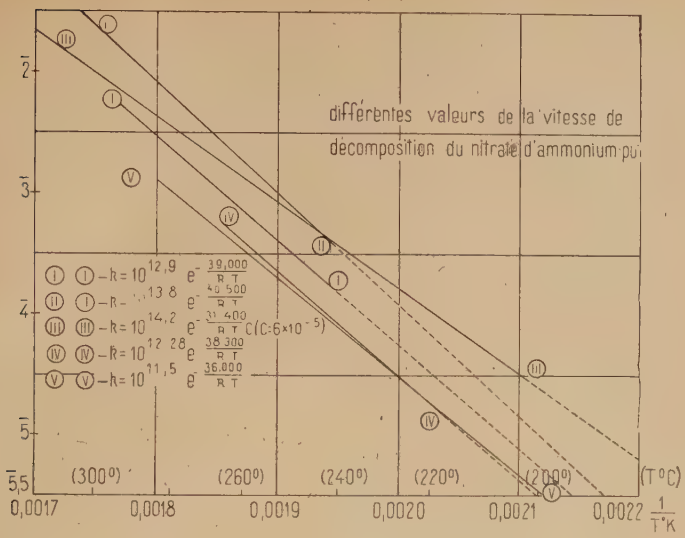


Fig. 3.

Mécanisme. — Ce problème a été assez peu étudié. Quelques expériences ont été faites sur des molécules marquées (31) (52). Elles n'ont guère donné qu'un résultat : les deux atomes d'azote de la molécule initiale de nitrate d'ammonium se retrouvent dans la molécule finale de protoxyde d'azote, ce qui impose la déshydratation en une ou deux étapes de la molécule et exclut la réaction d'ions NO_3^- et NH_4^+ ou de molécules HNO_3 et NH_3.

Pour expliquer certaines anomalies de dosage de l'azote dans des composés organiques, Davis et Abrams (21) ont suggéré que la nitramide pouvait être un intermédiaire de cette déshydratation. Wood et Wise en ont tenu compte dans le mécanisme qu'ils proposent :

$$NH_4NO_3 \rightarrow HNO_3 + NH_3$$
$$NH_4NO_3 + H^+ \rightarrow NH_2NO_2 + H_3O^+$$
$$NH_2NO_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$

mécanisme qui sous-entend la dissociation ionique partielle de NHO_3. Nous verrons plus loin ce qu'on peut en penser.

Conclusion. — Cette étude bibliographique fait apparaître de nombreuses contradictions, dues en partie à des imprécisions de langage. Elles portent notamment sur :

— la décomposition du sel solide ;
— l'existence d'une température de début de décomposition ;
— la vivacité de la réaction de décomposition du sel liquide, sa vitesse, la nature des gaz qu'elle dégage et la superposition éventuelle de réactions en phase gazeuse ;
— le comportement du nitrate d'ammonium à haute température.

Il importait donc de chercher à clarifier nos connaissances et à étendre le domaine dans lequel la cinétique de la décomposition du sel était à peu près connue.

Méthodes employées. — Il nous a paru intéressant d'effectuer une étude thermogravimétrique (36). Les inconvénients dus à l'évaporation sont en effet compensés par l'absence de l'influence de la phase gazeuse sur le liquide ; de plus, si l'on opère sur une couche mince de sel fondu, les produits volatils seront plus rapidement et plus complètement évacués.

L'étude des enregistrements de la température prise dans le sel liquide en cours de décomposition nous a donné des indications sur le comportement à température élevée.

Enfin, diverses analyses de gaz faites dans un appareil conçu pour éliminer le plus possible les réactions en phase gazeuse nous ont donné d'intéressants résultats.

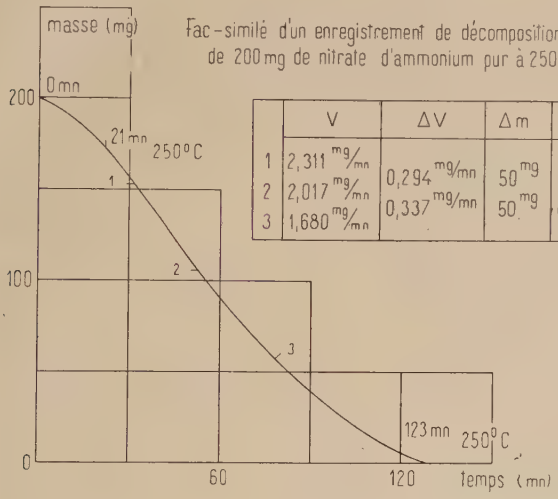
Résultats de la thermogravimétrie [1]. — Nous avons enregistré à des températures constantes échelonnées entre 170° et 340° les variations de masse d'échantillons de masses initiales : 6 g dans des creusets de 22 et 34 mm de diamètre, 1 g et 0,2 g dans un creuset de 16 mm de diamètre, 200 mg et 50 mg dans des creusets de 9 et 5 mm de diamètre.

Interprétation des enregistrements. — L'étude des enregistrement, révèle dans ce cas, après une courte période de mise en régimes une vitesse de perte de poids qui décroît d'une manière continue et paraît tendre vers une limite non nulle à la disparition de l'échantillon (fig. 4).

Le dépouillement des enregistrements doit tenir compte de deux phénomènes : la décomposition et l'évaporation et chercher à les séparer dans la mesure où ils sont indépendants. La vitesse d'évaporation est fonction de la surface libre du liquide et de la différence entre la tension de vapeur du nitrate d'ammonium et sa pression partielle dans le four. Nous avons donc choisi des creusets cylindriques à fond plan, de façon que cette section soit constante. La pression partielle du nitrate

(1) Cf. Ch. I-A.

d'ammonium varie peu au cours d'une expérience, en raison de la condensation sur les parties froides du four. Une vitesse d'évaporation constante doit donc être assez rapidement atteinte (au cours d'une expérience portant sur 200 mg, 140 mg en moyenne sont vaporisés, il ne faut que 0,08 mg pour saturer l'atmosphère du four à 260° C). L'épaisseur de la couche de sel fondu étant faible par rapport à la profondeur du creuset, les conditions qui règnent dans celui-ci ne sont pas non plus modifiées au cours d'une expérience.



	V	ΔV	Δm	K
1	2,311 mg/mn	0,294 mg/mn	50 mg	0,0059
2	2,017 mg/mn	0,337 mg/mn	50 mg	0,0067
3	1,680 mg/mn			

Fig. 4.

La vitesse de décomposition du nitrate d'ammonium est au contraire une fonction de la masse de sel existant au temps t. Les travaux cités paraissent établir que la réaction est du premier ordre. On peut alors poser :

$$V = \frac{dm}{dt} = km + h$$

k : constante cinétique de la décomposition ;
h : vitesse d'évaporation.

Il en résulte que la courbe $V = f(m)$ est une droite de pente k et d'ordonnée à l'origine h. On pourra donc déduire les valeurs de ces deux constantes à partir de mesures faites sur chaque enregistrement thermogravimétrique.

Cette méthode nous a donné des résultats intéressants, mais elle cesse d'être valable lorsque k devient très petit. En effet, comme nous le

verrons, la décroissance de k est plus rapide que celle de h et aux basses températures, la différence entre deux valeurs de V (même si elles correspondent à d'importantes variations de m) est inférieure aux erreurs que l'on peut commettre, tant du fait de la mesure de la dérivée par la méthode graphique, que du fait de variations plus ou moins importantes des conditions dans lesquelles se trouve placé l'échantillon. En deux jours, la température du four varie un peu, la stabilité des courants de convection et du gradient de concentration en nitrate d'ammonium de l'atmosphère du four peuvent être altérés... Il faudrait donc utiliser une autre méthode, supprimant la perte de sel par évaporation et limitant au maximum les réactions en phase gazeuse.

Mesure de la vitesse de décomposition. — Nous avons donc, pour chaque enregistrement, tracé la courbe obtenue en portant en ordonnées la valeur de V fournie par dérivation graphique et en abscisses la valeur correspondant de m. Les points sont sensiblement alignés lorsque toutes les précautions nécessaires ont été prises pour rendre la vitesse d'évaporation constante (en particulier le creuset doit être placé bien horizontalement sur la balance). Ceci confirme que la réaction est du premier ordre, d'autant plus que nous avons opéré sur des échantillons de 50 à 6 000 mg.

Portées en fonction de 1/T les valeurs expérimentales de log k donnent des points sensiblement alignés dans l'intervalle de température 170°-280° C (fig. 5). Les points correspondant aux valeurs plus

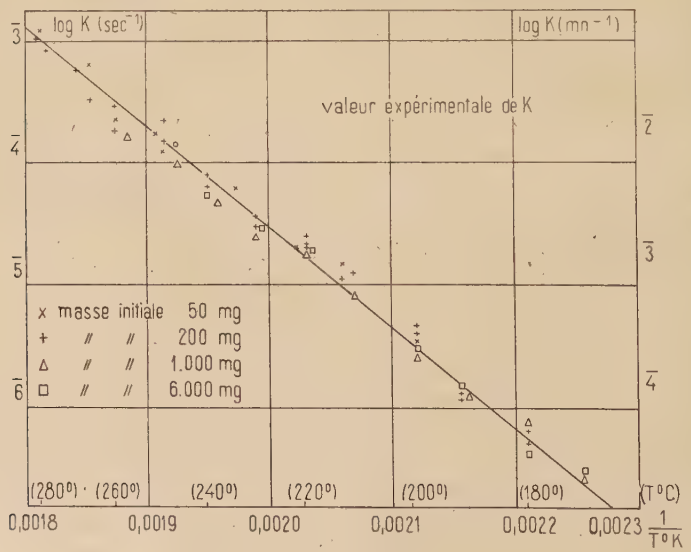


Fig. 5.

élevées de T sont suspects étant donné le fort échauffement relatif du creuset que l'on peut constater.

Les points correspondants aux échantillons de 50 mg sont plus dispersés que l'ensemble des autres. Cela est dû à une erreur relative plus importante que nous avons cherché à diminuer en prenant un creuset de plus faible section (9 mm).

Nous devons également signaler que la « mise en régime » de la décomposition des échantillons de 6 000 mg en creuset de 22 mm de diamètre est très longue. Ce retard de plusieurs heures n'est pas dû à la stabilisation de la température, bien plus rapide, mais probablement à la formation de bulles gazeuses adhérant aux parois. Ce phénomène introduit une nouvelle source d'erreur du fait du retard entre la décomposition du sel et le dégagement des produits de cette décomposition. Il rendrait très difficile des mesures sur des échantillons de masse supérieure. Nous l'avons notablement réduit en prenant un creuset de plus grand diamètre (34 mm) malgré l'intérêt qu'il peut y avoir à diminuer l'importance de l'évaporation.

On trouvera dans le tableau I les valeurs de k obtenues pour diverses températures avec des masses initiales de 50, 200, 1 000 et 6 000 mg ainsi que des valeurs de h correspondant à des creusets de 9 et 16 mm de diamètre.

L'ensemble des valeurs de k ainsi obtenues est suffisamment cohérent pour que nous puissions en déduire l'expression :

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} = 10^{11,52} e^{-\frac{36\,500}{RT}} \text{ sec}^{-1} = 10^{13,30} e^{-\frac{36\,500}{RT}} \text{ mn}^{-1}.$$

La valeur E = 36 500 cal peut être, du fait des erreurs expérimentales ou graphiques, entachée d'une erreur de $\pm$ 1 800 cal.

Cette valeur de k est valable dans le domaine défini par les inégalités :

$$443^\circ \text{ K} < T < 553^\circ \text{ K}$$
$$50 \text{ mg} < m < 6\,000 \text{ mg}.$$

La vitesse d'évaporation. — C'est le terme h que l'on a déduit de l'étude des courbes de thermogravimétrie (tableau I). C'est une fonction non linéaire de la section du creuset utilisé, car en changeant le creuset on modifie les conditions régnant dans le four, en particulier les courants de convection. On constate expérimentalement que la vitesse de ce phénomène est donnée par l'équation :

$$h = 10^{11,8} e^{-\frac{28\,000}{RT}} \text{ mg/mn}$$

pour un creuset de 16 mm de diamètre, le plus fréquemment utilisé. Ce facteur n'est pas influencé par la masse de nitrate utilisée, il est le même pour des échantillons de 200 mg et 1 g.

Comportement du nitrate d'ammonium à haute température. — Nous avons enregistré en continu la force électromotrice d'un thermocouple platine-platine rhodié plongé dans un creuset identique à ceux utilisés en thermogravimétrie, contenant 1 g de nitrate d'ammonium et introduit dans un four thermostaté à des températures échelonnées entre 240° et 440° C. Le thermocouple a été soigneusement étalonné avant et après cette série d'expériences.

Au-dessous de 280° C, la période de mise en température est suivie d'un palier correspondant à une température légèrement différente de celle qu'indiquait le couple placé dans le même creuset vide quelques instants auparavant. La différence est de l'ordre de 1° à 240° et de $6{,}5 \pm 1{,}5°$ C à 280°. Ces valeurs sont relativement faibles et constituent des corrections à apporter aux mesures de températures faites en thermogravimétrie.

A partir de 300° C on observe une montée très brutale de température. Le refroidissement est tout aussi rapide. L'augmentation de température peut dépasser 400° C, la durée totale du phénomène est alors d'une vingtaine de secondes. Il se dégage du four des quantités très importantes de vapeurs rousses qui peuvent provenir aussi bien de la décomposition de l'acide nitrique en phase gazeuse que de réactions nouvelles en phase liquide.

La valeur de ΔT mesurée croît d'abord très vite avec la température du four. Mais la réaction démarre dès que la température de l'échantillon atteint environ 170° et elle s'accélère très vite ; aussi, lorsque la température du four dépasse 370°-400° C, la réaction est terminée avant que le creuset n'atteigne l'équilibre thermique. Ceci explique que les valeurs de ΔT décroissent pour les fortes valeurs de T.

Ces expériences montrent la difficulté de réaliser, à haute température, des expériences isothermes et de faire des mesures cinétiques. Il faut connaître à chaque instant la masse, la vitesse de perte de poids et la température de l'échantillon ; il paraît difficile de séparer alors évaporation et décomposition.

Ceci illustre bien la vivacité de la réaction lorsqu'elle se produit dans des conditions où la chaleur dégagée s'évacue mal.

Analyse des gaz dégagés. — Nous avons effectué l'analyse des gaz dégagés par la décomposition d'échantillons de nitrate d'ammonium, thermostatés à des températures échelonnées entre 200° et 280° C. Nous avons cherché à opérer en limitant le plus possible les réactions en phase gazeuse, ce qui nous a conduits à réaliser l'appareil que nous avons utilisé dans lequel les gaz de la décomposition sont entraînés par un gaz inerte qui les dilue, refroidis rapidement, puis recueillis sur du mercure, en vue de leur injection dans le chromatographe.

Nous n'avons trouvé en aucun cas de traces d'oxyde azotique ou de

peroxyde d'azote ; mais le seuil de sensibilité de nos mesures est de l'ordre de la teneur mesurée par Saunders (65), sur des volumes bien supérieurs. Le volume de gaz injecté est en effet limité et ce gaz est dilué.

Les quantités d'azote mesurées sont faibles, de l'ordre de 0,1 p. 100, la quasi-totalité du gaz dégagé (la vapeur d'eau, d'ailleurs en grande partie condensée, ne peut être dosée) se trouve ainsi être du protoxyde d'azote. La proportion d'azote, beaucoup plus faible que dans les analyses de Saunders ou de Shah et Oza (68), semble montrer que les réactions en phase gazeuse, que nous n'avons pu complètement éliminer, sont responsables de la formation de la plus grande partie de l'azote, et probablement de la totalité.

Conclusion. Mécanisme de la réaction. — Nos expériences montrent que dans les conditions où nous avons opéré :

$$170^\circ\ C < T < 280^\circ\ C$$
$$50\ mg < m < 6\ 000\ mg$$

la décomposition est du premier ordre et que la constante de vitesse est donnée par la relation :

$$k = 10^{11,5} e^{-\frac{36\,500}{RT}}\ sec^{-1}.$$

Nous allons confronter ces résultats avec ceux obtenus par divers auteurs qui nous ont précédés ; nous discuterons ensuite le problème de l'influence de l'acide nitrique. Nous montrerons enfin comment on peut déduire de l'ensemble de nos connaissances sur cette question un mécanisme cinétique probable.

Ordre de la réaction. — Sauf Wood et Wise (87), tous les auteurs ayant publié des études quantitatives sur la décomposition du nitrate d'ammonium sont d'accord pour la trouver du premier ordre. Nos conclusions sont les mêmes et nous étendons la validité de cette constatation à un domaine non encore étudié : les températures comprises entre 170° C et 215° C et les masses comprises entre 200 et 6 000 mg.

Valeurs numériques de la constante de vitesse. Énergie d'activation. — Les valeurs de la constante de vitesse que nous avons obtenues sont plus faibles que toutes celles qui ont été publiées jusqu'à présent. Cela est dû à ce que nous avons réussi dans l'interprétation de nos expériences, à séparer les effets dus à ces deux phénomènes qui se superposent : la décomposition et l'évaporation. Nous avons vu dans la bibliographie que ce point avait été négligé ou traité d'une manière très discutable.

La valeur de l'énergie d'activation que nous obtenons est en bon

accord avec celle des auteurs qui nous ont précédés, sauf Wood et Wise, compte tenu de la remarque ci-dessus.

Les valeurs de la vitesse de décomposition données par Wood et Wise ne s'accordent avec les nôtres que si l'on admet que la concentration en acide nitrique libre de nos échantillons est constante au cours de leur décomposition et que cette concentration, indépendante de la masse initiale, est égale au cinquième environ de sa valeur dans le produit de départ.

Il nous paraît très arbitraire d'admettre que la valeur de cette concentration en acide nitrique libre soit la même dans toutes les expériences faites à une température donnée et ait toujours une valeur aussi faible. Les conditions géométriques auxquelles sont soumis nos échantillons sont en effet assez largement variables (diamètre variant de 9 à 34 mm, épaisseur initiale de la couche de sel fondu de 0,6 à 11,6 mm).

Pourtant, pour une même température, nous avons trouvé dans tous les cas des valeurs de la constante de vitesse très voisines. Cela nous paraît incompatible avec une aussi forte variation de concentration en acide (de 5 à 1) qui, au moins dans le cas d'un échantillon de 6 000 mg, placé dans un creuset de 22 mm de diamètre, à 170° C, ne saurait être instantanée. On observe dans ce cas au contraire, après la mise en température, une lente croissance de la vitesse de perte de poids vers sa valeur de régime.

Ceci nous a conduit à étudier l'influence de l'acide nitrique sur la décomposition du nitrate d'ammonium, question importante pour l'étude du mécanisme cinétique.

Influence de l'acide nitrique. — Certains auteurs ont cru remarquer que la décomposition du nitrate d'ammonium était influencée par l'acide nitrique. L'étude de cette influence est assez difficile, étant donné la volatilité de l'acide nitrique. Pour supprimer en même temps toute évaporation, Wood et Wise ont enfermé l'ensemble dans une ampoule scellée. Il s'établit alors un partage entre la phase liquide et la phase gazeuse. D'après eux, cet équilibre s'établirait lentement, ce qui semble fort douteux. La saturation de la phase gazeuse en nitrate d'ammonium se fait en tout cas rapidement et il se produit alors la réaction :

$$3HNO_3 + 5NH_3 \rightarrow 4N_2 + 9H_2O$$

qui contribue à augmenter la concentration en acide nitrique libre puisqu'elle consomme plus d'ammoniac que d'acide. Il est donc très douteux que la formation progressive d'acide nitrique libre soit due uniquement et même principalement à la décomposition du nitrate d'ammonium. Il semble que l'étude faite par Wood et Wise sur l'influence sur la vitesse de cette décomposition de la concentration initiale en acide libre ne soit pas fondée, faute d'un contrôle suffisamment rigoureux de la nature exacte des réactions étudiées.

Pour vérifier l'importance des réactions en phase gazeuse dans la méthode utilisée par Wood et Wise, nous avons repris leurs expériences. Admettant que la pression interne, dans une ampoule scellée ordinaire en verre pyrex, ne doit pas dépasser 5 kg/cm^2, nous avons pris une ampoule de 66 cm^3 pour étudier la décomposition de 200 mg de nitrate d'ammonium. L'analyse du gaz ainsi obtenu montre une proportion très importante d'azote, plus de la moitié. Wood et Wise ne semblent malheureusement pas avoir procédé à des analyses de gaz.

Ce qui précède montre que les résultats de Wood et Wise ne paraissent pas acceptables. Nous allons voir que l'influence de l'acide nitrique sur la décomposition semble au contraire très faible, sinon nulle.

Nous avons, en effet, réalisé plusieurs séries d'expériences thermogravimétriques sur des mélanges de nitrate d'ammonium et d'acide nitrique, notamment sur des échantillons de 6 g contenant 1 p. 100 d'acide nitrique ; la vitesse de perte de poids observée est très voisine de ce que nous avons constaté pour le sel pur et conduit à des valeurs de la constante de vitesse de la décomposition en parfait accord avec celles que nous avons mesurées pour le nitrate d'ammonium pur. Pour vérifier qu'il restait dans le liquide des quantités d'acide nitrique suffisantes pour pouvoir exercer une influence hypothétique, nous avons fait des dosages sur des échantillons de 6 g de nitrate d'ammonium contenant 1 p. 100 d'acide nitrique et chauffés pendant 3 heures à 200° C. Ils contiennent encore en moyenne 0,6 p. 100 d'acide nitrique, ce qui semble bien prouver que l'influence de ce corps est très faible, sinon nulle.

Nous avons également fait des injections d'acide nitrique en petites quantités (0,05 à 0,1 cm^3) dans des échantillons de 2 g de nitrate d'ammonium pur, en utilisant le montage de l'analyse thermique différentielle à température constante. Nous avons obtenu seulement un léger refroidissement, correspondant à l'absorption de chaleur par le réactif, sans qu'aucune réaction s'ensuive. Un lent barbotage d'un courant d'ammoniac n'a pas produit plus d'effet.

Nous n'avons pas non plus constaté de variations significatives de la vitesse de décomposition en introduisant de petites quantités de soude dans le sel pur. Il se produit seulement, au cours de la mise en température, une légère perte d'ammoniac caractérisé par son odeur, puis la décomposition se poursuit normalement.

L'ensemble de nos constatations expérimentales nous permet d'affirmer que l'acide nitrique n'a aucune action sur la décomposition du nitrate d'ammonium en phase liquide et que la réaction étudiée par Wood et Wise n'est pas ce mode de décomposition du nitrate d'ammonium.

Mécanisme cinétique. — Le mécanisme proposé par Wood et Wise n'est donc pas acceptable, puisqu'on ne peut admettre l'influence de l'acide nitrique.

Tableau I

T° C	k (mn^{-1})					h (mg/mn)	
	1/T° K	$m_0 = 50$ mg	$m_0 = 200$ mg	$m_0 = 1\,000$ mg	$m_0 = 6\,000$ mg	Ø = 9 mm	Ø = 16 mm
170	0,002257			0,0000175	0,000020		
180	0,002207		0,000044	0,000051	0,000036		0,021
			0,000040				0,021
190	0,002159		0,000086	0,000086	0,000085		0,033
			0,000080				
200	0,002114	0,00024^{+}	0,000246	0,00020	0,00022	0,030	0,060
			0,000288		0,00020		0,051
			0,000232				
210	0,002070	0,00081^{+}	0,00065^{++}	0,00050		0,042	0,143^{++}
			0,00068				0,145
220	0,002028	0,0013^{++}	0,00139	0,0012	0,0013	0,095	0,151
			0,00150				0,151
			0,00138				
230	0,001988		0,00236	0,0019	0,0021	0,14	0,300
		0,0043 (235°)	0,00218			(235)	0,295
240	0,001949		0,0044	0,0035^{-}	0,0038		0,455
			0,0048				0,485
250	0,001912	0,0083	0,0091	0,0060^{--}	0,0093	0,36	0,60^{--}
		0,0100^{+}	0,0119			0,32	0,65
260	0,001876	0,014	0,0115	0,010^{--}		0,60	1,44
			0,0163				1,67
270	0,001840	0,036^{--}	0,021^{--}			1,1	2,2^{--}
			0,035				2,9
280	0,001808	0,070^{-}	0,057				3,96^{-}
			0,065				4,30

$^{+}$: + 1° ; $^{++}$: + 2° ; $^{-}$: — 1° ; $^{--}$: — 2°.

Par contre, les éléments apportés par l'analyse au spectrographe de masse des produits de la décomposition de molécules de nitrate d'ammonium contenant divers isotopes de l'azote (31) (52) et les arguments de Davis et Abrams (21), rendent très vraisemblable le passage par la nitramide. On peut alors suggérer le mécanisme suivant :

(1) $NH_4NO_3 \rightarrow NH_2NO_2 + H_2O$
(2) $NH_2NO_2 \rightarrow N_2O + H_2O.$

La réaction (2) est très rapide ; elle se produit à une vitesse notable dès la température ordinaire. La réaction (1) impose sa vitesse. L'ensemble de ces deux réactions suffit à expliquer tous les résultats obtenus tant par nous que par un grand nombre d'auteurs qui nous ont précédés.

L'analyse spectrographique de la phase liquide, pendant sa décomposition, permettrait probablement de vérifier si le passage intermédiaire par la nitramide a effectivement lieu. L'étude de la décomposition du sel pur solide et des solutions concentrées de nitrate d'ammonium dans l'eau apporterait d'intéressants résultats sur l'extension éventuelle du mécanisme proposé. Cette étude ne peut se faire par thermogravimétrie étant donné la trop grande importance de l'évaporation.

CHAPITRE III

Étude de l'influence de quelques composés minéraux.

Lorsque notre attention eut été attirée sur l'accélération considérable de la décomposition du nitrate d'ammonium causée par la présence de faibles quantités de quelques additions minérales, telles les chlorures ou divers composés du chrome, nous avons pensé intéressant de faire une étude systématique d'un grand nombre de corps minéraux, pour voir s'il en existait d'autres ayant une action catalytique analogue. Cette étude nous a permis de découvrir qu'à côté d'un grand nombre de corps peu actifs, les composés du cobalt avaient une action importante.

Après une brève bibliographie nous exposerons les méthodes générales d'étude et les résultats obtenus. L'importance de leur action nous a cependant conduit à consacrer deux chapitres spéciaux à l'action des composés halogénés et à celle du chrome.

Bibliographie. — L'addition de divers composés minéraux a été étudiée par de nombreux auteurs dans des buts divers :

— lutter contre la prise en masse dure consécutive à l'hygroscopicité et à la transformation allotropique à 32° C ;

— atténuer la sensibilité du nitrate d'ammonium à l'explosion et ralentir sa décomposition thermique ;

— accélérer cette décomposition dans le but d'obtenir des compositions fusantes ;

— étudier l'influence possible de divers corps introduits plus ou moins accidentellement dans la fabrication industrielle.

Étant donné le grand nombre de corps étudiés, nous avons dû les classer arbitrairement.

a) **Substances finement divisées** — D'après des travaux anciens (83) ces corps (verre, mousse de platine) catalyseraient la décomposition du nitrate d'ammonium ; ces réactions n'ont pu être reproduites par les auteurs modernes qui ont cherché à les reprendre (64).

b) **Métalloïdes, composés métalloïdiques.** — L'action du graphite semble modérée, mais le graphite n'est pas une substance très réactive. Le soufre brûle au contact du nitrate d'ammonium. Il est d'ailleurs impliqué dans l'explosion du High Flayer à Texas City, en 1947.

L'action de l'eau semble être modératrice, au moins par ses effets thermiques ; sa présence à raison de quelques millièmes empêchait l'explosion dans les essais sous pression de Delsemme (23). D'autre part, le nitrate d'ammonium desséché sous vide à 150° C ne se décomposerait pas à 300° C (31).

Herquet a étudié également l'influence, qu'il a trouvée nulle, du chlorure et de l'iodure d'azote, de l'hydrazine et de l'azoture d'ammonium (42).

c) **Les sels réducteurs.** — Ils sont oxydés. On peut aboutir à des réactions violentes ou explosives, lorsqu'on se rapproche des proportions stœchiométriques. Tel est le cas des composés suivants :

sulfamate (86), thiosulfate (86), thiocyanate (64) (86), acétate (86), formiate (86), hypophosphite (86) (14), nitrite d'ammonium (42), nitrite de sodium (42).

Le sulfate d'ammonium donne lieu à une réaction de décomposition avec le nitrate d'ammonium (81) qui expliquerait l'explosion d'Oppau.

d) **Sels non réducteurs.** — L'influence de nombreux sels a été étudiée : sulfate de sodium (68), de potassium (64), de cuivre (68), molybdate d'ammonium (64), nitrate de calcium, de béryllium (2), de thorium (2), d'aluminium (2), permanganate de potassium (7), avec des résultats

variables suivant les auteurs. Elle semble en général faible ou nulle.

$CaCO_3$, $BaCO_3$, $MnCO_3$ réagissent sur le nitrate d'ammonium ; la réaction de $CaCO_3$ qui a une vitesse appréciable à basse température, a une certaine importance industrielle (2) (59).

e) **Oxydes métalliques.** — Un très grand nombre d'oxydes et d'hydroxydes métalliques ont été étudiés. Un certain nombre se dissolvent dans le nitrate d'ammonium fondu avec dégagement d'ammoniac et de vapeur d'eau. D'autres ne se dissolvent pas et ne réagissent pas.

CuO, MgO, CaO, BaO, CdO, ZnO, NiO, PbO, UO_2 se dissoudraient (2) (64) (80). MnO_2 donnerait une réaction violente (32). Au contraire, Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Fe_3O_4, SnO_2, V_2O_5, Ta_2O_5, Nb_2O_5, U_2O_5, MoO_3, WO_3 ne se dissoudraient pas (2) (64) (80). Le cas de BeO, ThO_2, As_2O_5, MnO_2, MoO_3 a été discuté sans qu'une conclusion ait été apportée (2) (64) (68) (80).

D'après Robertson (64) l'oxyde de cobalt serait sans action.

f) **Conclusion.** — L'examen des divers travaux cités montre que dans ce domaine règne une grande confusion. De nombreuses études partielles se contredisent. Rares sont les études scientifiques d'ensemble portant sur un nombre important de composés. Il semble que l'action de certains corps dépende beaucoup du mode opératoire, de la masse en particulier. Nous n'avons pu reproduire quelques expériences anciennes, pourtant dépeintes en termes spectaculaires, peut-être faute d'indications précises sur la façon d'opérer. Nous avons donc pensé qu'une étude d'ensemble, faite dans des conditions bien définies et identiques pour tous les corps étudiés, serait intéressante, même si certains résultats négatifs devaient ultérieurement se révéler particuliers au mode opératoire utilisé et non généralisables. Elle doit permettre, en effet, d'établir des comparaisons et des prévisions utiles.

Méthode d'étude. — Nous avons pensé qu'il serait intéressant de faire une étude thermogravimétrique assez complète de ce problème. Nous avons utilisé d'une façon générale des échantillons de 200 mg contenant 5 p. 100 de l'addition finement broyée étudiée. Leur décomposition est enregistrée à des températures constantes, échelonnées de 10° en 10°, entre 160° et 290° C.

Quelques mesures effectuées sur ces courbes nous permettent de séparer les additions en trois groupes :

1° celles qui n'ont aucune action dans nos conditions opératoires ;

2° celles qui donnent des réactions « simples » avec le nitrate d'ammonium ;

3° celles qui catalysent la décomposition du nitrate d'ammonium.

Nous mesurons alors les vitesses de perte de poids V, obtenues au terme de la période de mise en température et nous les comparons à celles d'un échantillon de même poids de nitrate d'ammonium pur, en portant l'ensemble des mesures effectuées sur un graphique où figure la courbe théorique correspondant au sel pur ($V = 190k + h$), ainsi qu'elle a été définie chapitre II. Un essai à blanc confirme la validité de ces expériences. Le plus souvent les points obtenus se placent très près de la courbe théorique. Lorsqu'ils s'en éloignent c'est qu'aux pertes de poids dues à l'évaporation et à la décomposition du sel pur, s'ajoutent celles dues à une réaction entre le nitrate d'ammonium et l'addition étudiée. Étant donné la faible teneur (5 p. 100) que nous utilisons, les réactions consécutives à l'oxydation, à la dissolution ou à la double décomposition des réactifs, consomment au total une masse assez faible de nitrate d'ammonium et sont assez rapidement terminées, vu l'excès de ce sel. Les vitesses de perte de poids tendent alors vers les valeurs observées dans le cas d'échantillons de sel pur de même masse. Par suite, la valeur de la constante de vitesse que l'on peut mesurer pour des masses assez faibles doit être voisine de celle observée sur le sel pur. S'il s'agit de réactions catalytiques, au contraire, la vitesse de perte de poids n'a aucune raison de décroître suivant la même loi que celle du nitrate d'ammonium pur. Nous mesurons donc la vitesse de perte de poids pour des valeurs de la masse restante de nitrate d'ammonium voisines de 100 et 50 mg et calculons l'expression :

$$k_1 = \frac{V_1 - V_2}{m_1 - m_2}.$$

Si ces valeurs sont voisines de celles de la constante de vitesse du nitrate d'ammonium aux mêmes températures, c'est que le produit de la réaction initiale est sans action sur la décomposition. Sinon il s'agit d'une réaction probablement catalytique. Là aussi, nous tenons compte de l'ensemble des mesures en les portant sur un même graphique, où figure la droite théorique $\log k = A + \frac{B}{T}$ obtenue avec le nitrate d'ammonium pur. Si les points obtenus se trouvent au voisinage de cette droite, le corps formé n'a aucune action sur la décomposition du nitrate d'ammonium (fig. 9).

Corps étudiés. — Nous avons étudié un grand nombre de composés minéraux. Tous les corps utilisés étaient finement broyés. Nous n'avons pas fait d'étude spéciale de la granulométrie. Les corps suivants ont été examinés :

a) **Métalloïdes** : soufre.

b) **Sels réducteurs** : Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, $NaNO_2$.

c) **Sels non réducteurs :** $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3, $Mg(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $Zn(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $(UO_2)(NO_3)_2$, $Bi(OH)_2(NO_3)_5$, $Bi(NO_3)_3$, $MnSO_4$, Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $KMnO_4$, NH_4MoO_4, $CaCO_3$, NH_4VO_3, NH_4BO_3.

d) **Oxydes métalliques, silice et silicates :** CuO, Cu_2O, ZnO, Al_2O_3, Ga_2O_3, SiO_2, SnO_2, PbO_2, TiO_2, ZrO_2, CeO_2, Sb_2O_3, Bi_2O_4, MoO_3, WO_3, MnO_2, Fe_2O_3, CoO, NiO, poudre de verre pyrex.

Les considérations précédentes nous ont permis de les classer en trois groupes :

1° Dans les conditions expérimentales définies ci-dessus, nous avons trouvé que les corps suivants étaient sans action ou agissaient d'une façon extrêmement faible (V_1 et k_1 très voisins des valeurs obtenues pour le sel pur).

$LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3, $Mg(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $Zn(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Bi(OH)_2(NO_3)_5$, $Bi(NO_3)_3$, Na_2SO_4, poudre de verre pyrex, Al_2O_3, Ga_2O_3, SiO_2, SnO_2, PbO_2, TiO_2, ZrO_2, CeO_2, WO_3, Fe_2O_3, NH_4BO_3, NH_4VO_3.

Nous n'insisterons pas davantage sur ces corps.

2° Certains corps donnent des vitesses initiales de perte de poids nettement plus élevées que celles obtenues avec le nitrate d'ammonium pur. Par contre les valeurs de $k_1 = \dfrac{V_1 - V_2}{m_1 - m_2}$ obtenues pour des valeurs de m assez faibles (inférieures à 100 mg pour un échantillon de masse initiale 200 mg) sont très voisines des valeurs de k correspondant à la décomposition du sel pur.

Font partie de cette catégorie les deux séries de corps suivantes :

— S, $Na_2S_2O_3$, $(NH_4)_2SO_4$; $NaNO_2$, Sb_2O_3, Bi_2O_4.
— $CaCO_3$, Na_2SO_3, ZnO, PbO, MoO_3.

Les premiers sont des composés réducteurs ; ils sont oxydés. Le soufre, l'hyposulfite de sodium et le sulfate d'ammonium donnent de l'anhydride sulfureux. Le sulfite de sodium donne des écarts très faibles. Le nitrite de sodium est oxydé en nitrate.

Les composés de la deuxième série donnent des réactions de décomposition :

— soit que les oxydes chassent l'ammoniac volatil, leur métal se substituant à lui dans le nitrate ;

— soit qu'il y ait des réactions de double décomposition :

$$CaCO_3 + 2NH_4NO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O + 2NH_3 + CO_2$$
$$Na_2SO_3 + 2NH_4NO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + H_2O + 2NH_3 + SO_2.$$

Une fois la réaction terminée, le nitrate métallique n'agit pas sur la décomposition du nitrate d'ammonium qui poursuit son cours normal.

Ces réactions ont lieu à température assez basse. Celle avec le car-

bonate de calcium s'observe dès 100° C, elle s'accélère rapidement lorsque la température s'élève.

Nous n'avons pas étudié ces réactions d'une façon plus approfondie, malgré leur intérêt, car nous recherchions plutôt les actions de nature catalytique.

3° Parmi les corps donnant des valeurs anormales de la vitesse de perte de poids et de la constante cinétique de décomposition, seuls les composés du cobalt se classent nettement à côté de ceux du chrome, et des halogènes, bien qu'avec une moindre activité. Nous leur consacrons la fin de ce chapitre.

Les composés du manganèse, du cuivre et du nickel donnent lieu comme ceux du cobalt, à une nette accélération de la perte de poids observée en fin d'expérience. $KMnO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$ donnent des valeurs initiales de la vitesse de perte de poids très voisines de celles correspondant au sel pur. Les autres composés (CuO, Cu_2O, MnO_2, $MnSO_4$, NiO) donnent des vitesses supérieures, mais la différence semble correspondre à une oxydation ou une dissolution de l'addition.

Dans tous les cas, après la période initiale, la décomposition se poursuit à une vitesse très voisine de celle du sel pur. Les mesures de k que l'on peut alors effectuer, tendent à montrer que ces corps n'agissent que très peu sur la décomposition du nitrate d'ammonium pur.

Pourtant, lorsqu'il ne reste plus que quelques milligrammes de ce sel, on assiste à une brusque accélération de la perte de poids qui peut alors prendre des vitesses assez grandes. Nous n'avons cependant pas pu effectuer une étude quantitative de ces réactions, étant donné la faiblesse des écarts entre la vitesse de perte de poids de l'échantillon et celle qu'aurait le sel pur dans les mêmes conditions. Les erreurs seraient considérables et feraient perdre aux mesures toute signification.

Par ailleurs le métaphosphate et le pyrophosphate de sodium donnent des valeurs de la constante cinétique de décomposition inférieures de 25 p. 100 en moyenne à celles du sel pur. Si d'autres corps donnent des actions de cette nature, elles sont encore plus faibles ; aussi ne sont-elles pas décelables avec nos moyens actuels d'investigation.

Action des composés du cobalt. — Nous avons étudié l'action du nitrate et de l'oxyde de cobalt aux concentrations suivantes :

5 p. 100 $Co(NO_3)_2$, 2-5 et 10 p. 100 CoO soit respectivement : 1,65, 1,54, 3,85 et 7,7 p. 100 de cobalt.

Les enregistrements thermogravimétriques sont caractérisés par une vitesse de perte de poids assez élevée, atteinte au terme de la période de mise en température. Souvent plusieurs fois supérieure à celle du nitrate d'ammonium pur dans les mêmes conditions, cette vitesse de perte de poids décroît assez rapidement pendant que se consomme une importante fraction du nitrate d'ammonium présent. Quand il n'en reste

plus que 20 à 45 p. 100 suivant les cas, la vitesse de perte de poids augmente à nouveau jusqu'à ce qu'il ne reste plus rien. On atteint alors des vitesses souvent supérieures aux vitesses initiales et l'accélération est très rapide. Cette dernière phase est accompagnée d'un dégagement de vapeurs rousses.

1° **Mesures quantitatives de la vitesse de décomposition.** — Nous avons mesuré les vitesses de perte de poids dans diverses conditions expéri-

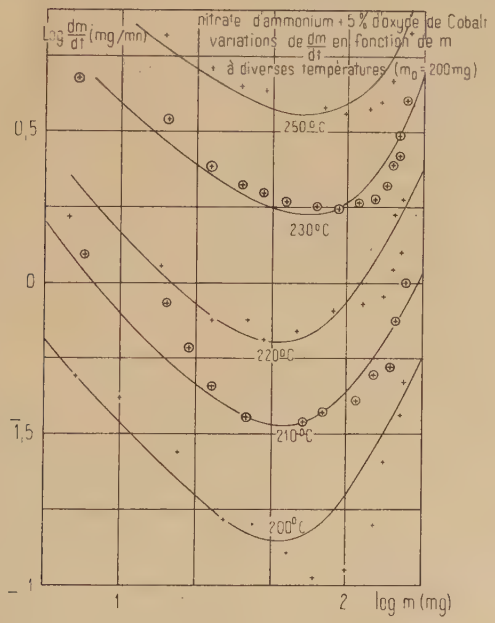


Fig. 6.

mentales et étudié leurs variations par rapport à la masse de nitrate d'ammonium présent. Dans le cas des échantillons à forte concentration en cobalt, la vitesse de perte de poids mesurée est très largement supérieure à celle que donnerait le sel pur dans les mêmes conditions. Nous avons donc assimilé vitesse de perte de poids et vitesse de décomposition. Dans le cas des faibles concentrations en cobalt les vitesses de perte de poids obtenues sont dans la phase intermédiaire du même ordre de grandeur que celles que donnerait un échantillon de sel pur placé dans les mêmes conditions. Pour pouvoir interpréter les mesures effectuées, nous retranchons des valeurs obtenues la vitesse d'évapo-

ration du sel pur, ce phénomène ayant lieu dans des conditions à peu près identiques. Pour des concentrations inférieures, il faudrait tenir compte également de la décomposition propre du nitrate d'ammonium qui ne semble pas être bloquée en présence de sels de cobalt. Cela rend très difficile l'interprétation des expériences effectuées avec de faibles teneurs.

Dans tous les cas, la courbe obtenue en coordonnées logarithmiques dirige constamment sa concavité vers les ordonnées positives et possède deux asymptotes. Avec l'oxyde de cobalt cette courbe est bien représentée par une équation de la forme :

$$V = am^{-1} + bm^3$$

dans laquelle les coefficients a et b varient suivant les conditions opératoires (fig. 6).

Avec le nitrate de cobalt les variations de la vitesse de décomposition sont représentées par la relation :

$$V = a'm^{-1} + b'\sqrt{m}.$$

Pour une même température et une même masse initiale de nitrate d'ammonium, on obtient des valeurs de a et a' très voisines lorsque l'on étudie les mélanges contenant 2 p. 100 d'oxyde de cobalt ou 5 p. 100 de nitrate de cobalt, ce qui correspond à des concentrations en cobalt très voisines.

Nous avons étudié les variations des coefficients a, a', b, b' en fonc-

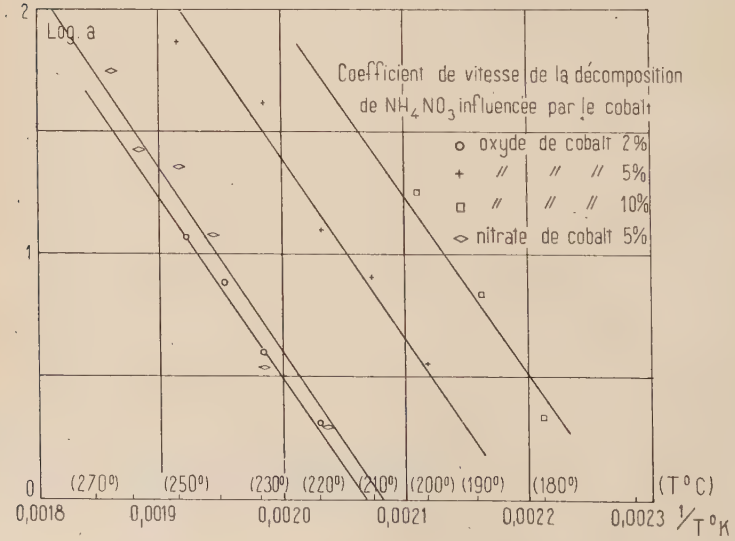


Fig. 7.

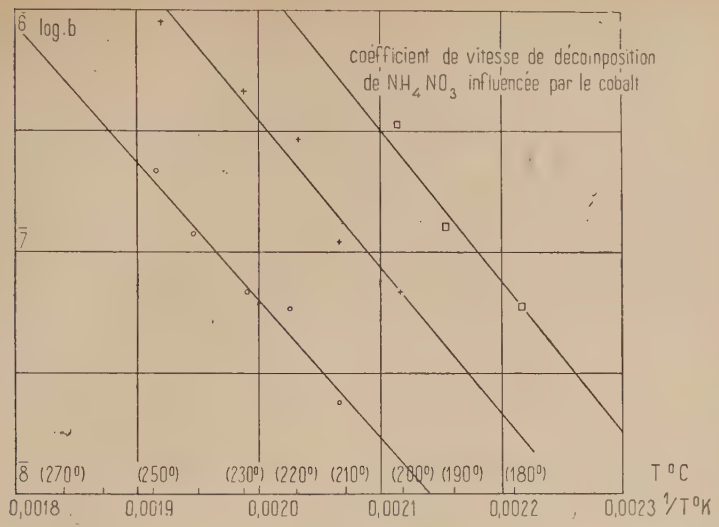


Fig. 8.

tion de la température, de la concentration en cobalt, de la masse initiale.

3° **Influence de la température sur les coefficients de vitesse.** — Ces coefficients suivent tous des lois du même type que l'on peut exprimer suivant la formule d'Arrhénius ; pour des masses initiales de 200 mg, nous avons trouvé les expressions rassemblées tableau III qui expriment d'une façon satisfaisante l'ensemble des mesures cinétiques effectuées. Il est remarquable que l'énergie d'activation soit la même dans tous les cas pour les coefficients a, a' et b' (fig. 7 et 8).

Tableau II

c	a	b	Domaine de validité
2 p. 100 oxyde de cobalt.	$10^{15,5}e^{-\frac{32\,000}{RT}}$	$10^{4,8}e^{-\frac{26\,000}{RT}}$	210°-250° C
5 p. 100 oxyde de cobalt .	$10^{16,4}e^{-\frac{32\,000}{RT}}$	$10^{5,54}e^{-\frac{26\,000}{RT}}$	200°-250° C
10 p. 100 oxyde de cobalt.	$10^{17,0}e^{-\frac{32\,000}{RT}}$	$10^{6,4}e^{-\frac{26\,000}{RT}}$	180°-230° C
	a'	b'	
5 p. 100 nitrate de cobalt.	$10^{15,6}e^{-\frac{32\,000}{RT}}$	$10^{13,8}e^{-\frac{32\,000}{RT}}$	210°-270° C

4° **Influence de la concentration et de la masse initiale.** — La concentration en cobalt n'a aucune influence sur l'énergie d'activation des réactions.

Les coefficients de vitesse croissent assez lentement avec la concentration en cobalt dans le domaine étudié. Ce domaine est trop étroit pour que l'on puisse en donner une loi de variation.

La masse initiale influe davantage sur le coefficient a que sur b, mais l'étude reste à compléter.

5° **Conclusion. Mécanisme.** — Si l'on examine le mélange pendant la décomposition, on se trouve en présence d'un liquide violet très foncé. Si on laisse alors le liquide se refroidir, on obtient, quel que soit le produit de départ, un solide rose clair, parfaitement homogène. Il ne semble pas y avoir en particulier de traces d'oxyde, ce qui tendrait à prouver que tout le cobalt participe à la réaction et non, comme on pourrait le penser à voir l'aspect du liquide, une fraction dissoute plus ou moins importante. Il est impossible de dire si cette couleur sombre correspond à la formation intermédiaire, d'oxyde de cobalt plus ou moins divisé ou, plus probablement, à celle de composés cobaltiques pouvant posséder un ion complexe du type cobaltiamine par exemple.

La décomposition du nitrate de cobalt en oxyde de cobalt et peroxyde d'azote pourrait expliquer la deuxième phase de la réaction. Nous avons vérifié que cette décomposition se produit dès 100° C à une vitesse appréciable. Mais étant donné l'importance du phénomène (masse de sel décomposée, loi de variation des vitesses) et la faible quantité de cobalt introduite, on ne peut admettre qu'il n'y ait que cette décomposition. De même la dissolution du cobalt dans le nitrate d'ammonium liquide, même accompagnée d'une oxydation en composé cobaltique, ne suffit pas à expliquer la première phase.

L'étude cinétique semble néanmoins montrer la superposition de deux réactions ou plutôt de deux séries de réactions, dont l'une prédomine au début de la décomposition et s'efface progressivement devant l'autre, qui intervient presque seule à la fin de l'expérience.

Une étude plus approfondie de cette réaction serait nécessaire avant de pouvoir en préciser le mécanisme.

CHAPITRE IV

Étude de l'influence des composés halogénés.

Parmi les sels qui ont une influence sur la décomposition du nitrate d'ammonium, les chlorures sont probablement les plus importants, tant par l'ampleur de leur action que par l'importance que celle-ci peut

revêtir sur le plan pratique. Nous avons étudié de nombreux mélanges contenant des quantités variées des divers halogénures. Après une brève bibliographie, nous exposerons les résultats que nous avons obtenus.

Bibliographie. — Cette réaction a été signalée par Veley (83), Saunders (65) a constaté que la présence de 1 p. 100 en poids d'ion chlore provoque une élévation de température de 10° à 20° C, suivant la température initiale comprise entre 183° et 236° C. Cet accroissement de température se produit au bout d'une période d'induction dont la durée, variable, n'a pas été étudiée. Les gaz dégagés contiennent d'importantes quantités de chlore, la proportion d'azote y est considérablement augmentée au détriment de celle du protoxyde d'azote. On y trouve également de petites quantités d'acides nitrique et chlorhydrique. L'étude de Tramm et Velde (82) a été faite à des températures plus basses (150°-175° C). Ils ont cherché à montrer que cette réaction était sous la dépendance de l'acidité du milieu : en présence d'ammoniac, le sel liquide contenant 0,1 p. 100 de chlore resterait indéfiniment stable ; on observe cependant une consommation d'ammoniac. Par contre, si l'on ajoute 0,2 p. 100 d'acide nitrique, il se produit une réaction violente dégageant du chlore et de l'azote, un ralentissement s'observe par addition d'ammoniac. Après 24 heures de chauffage à 145°, d'un mélange contenant 0,01 p. 100 de HNO_3 et 0,1 p. 100 de chlore, on observe un démarrage spontané brutal de la réaction.

Le mécanisme de la réaction leur paraît lié à celui de l'eau régale : l'acide nitrique oxyde l'acide chlorhydrique en chlore, lequel est réduit par l'ammoniac. Ces deux réactions donnent de l'azote et de l'eau et le mélange s'acidifie progressivement, ce qui accélère la réaction, en mettant en jeu une plus grande masse de chlore. Seule la neutralisation de l'acide nitrique peut arrêter ce processus.

Divers auteurs ont mentionné ce phénomène (47) (73). Herquet (42) a trouvé que l'action du chlore est sensible dès la teneur de 0,02 p. 100 en poids. La présence de 0,1 p. 100 de chlore abaisserait, d'après cet auteur et d'après Braconnier et Delsemme (10), le seuil d'explosivité sous pression à 240° et 3 kg/cm², ce qui n'est pas impossible à rencontrer dans la pratique.

Cette accélération progressive, les conditions dans lesquelles elle intervient, nous ont paru intéressantes à étudier d'une manière quantitative. Dans ce domaine, en effet, on ne possède que les analyses de gaz de Saunders et les expériences de Herquet, Braconnier et Delsemme, portant sur des points très particuliers.

Méthodes utilisées. — Nous avons procédé essentiellement à des expériences de thermogravimétrie, d'analyse thermique différentielle et à des analyses de gaz. Nous avons étudié des échantillons contenant :

— 1,2 p. 100 NH_4F ; 5 p. 100 CaF_2 ; 5 p. 100 NH_4Br ; 5 p. 100 NH_4I ;
— 0,01, 0,05, 0,2, 1, 5, 10, 30 p. 100 de NH_4Cl ; 0,5, 5 p. 100 de NaCl ; 1,25 p. 100 $CuCl_2$; 1,85 p. 100 Cu_2Cl_2 ; 3,43 p. 100 $BaCl_2$; 4,04 p. 100 AgCl ; 3,18 p. 100 $SnCl_2$; 1,18 p. 100 $FeCl_2$.

Les études systématiques ont été faites sur les chlorures et surtout sur le mélange contenant 5 p. 100 de chlorure d'ammonium. Nous avons ensuite vérifié que les résultats obtenus s'étendaient au brome et à l'iode.

Étant donné la volatilité des réactifs, nous avons utilisé des creusets de verre pyrex de 9 mm de diamètre munis d'un couvercle.

Nous avons été amenés à faire quelques autres séries d'expériences analogues, sur des mélanges plus complexes destinés à absorber, modifier ou dégager un produit intermédiaire présumé de la réaction, tel que les mélanges :

— $NH_4Cl + NH_4Br$ — $NH_4Cl + NH_4I$ — $NH_4Br + NH_4I$;
— $NH_4Cl + C_5Cl_6$ (hexachlorocyclopentadiène) ; $NH_4Cl + CO(NH_2)_2$ (urée) ; $NH_4Cl + HNO_3$.

Nous avons également réalisé d'autres expériences consistant, soit à injecter du chlore gazeux dans du nitrate d'ammonium fondu, soit à analyser la phase liquide à divers moments de son évolution.

Les résultats que nous avons obtenus concernent :

— l'existence d'une période d'induction et l'étude des facteurs qui l'influencent ;
— les produits intermédiaires et finaux de la réaction ;
— la vitesse de décomposition et son mécanisme.

Action des composés du fluor. — Le fluorure d'ammonium (1,2 p. 100) n'a aucune influence. Nous avons essayé également la fluorine (5 p. 100 CaF_2) sans plus de succès. Il se produit seulement de l'acide fluorhydrique qui attaque les creusets et leurs couvercles ; les mesures thermogravimétriques gardent un sens, car le poids du creuset ne varie pas de 2 mg, soit 1 p. 100 du poids de l'échantillon introduit. Cette action, au moins très faible puisque nous n'avons pu la mettre en évidence s'explique probablement par l'énergie considérable qu'il faut pour oxyder $2F^-$ en F_2. L'acide nitrique n'agit d'ailleurs pas sur l'acide fluorhydrique comme sur les autres hydracides halogénés (61). D'où l'inertie des fluorures qui confirmerait l'hypothèse que l'halogène est un produit intermédiaire dans la réaction. La figure 9 montre les vitesses de perte de poids comparées d'échantillons de 200 mg de nitrate d'ammonium pur ou contenant 5 p. 100 de CaF_2.

La période d'induction de la réaction. — Sur tous les enregistrements thermogravimétriques on constate la succession de trois phases (37 fig. 1) ;

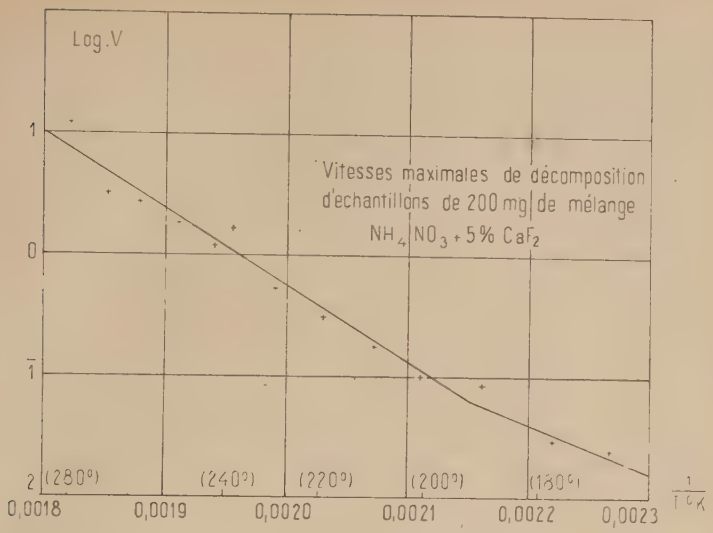


Fig. 9.

— pendant un temps θ variable avec la température, la vitesse de perte de poids est très voisine de celle du sel pur ;

— puis la vitesse de perte de poids croît rapidement, la valeur maximum est souvent très supérieure à la vitesse de perte de poids du sel pur dans les mêmes conditions ;

— puis la réaction se ralentit et la vitesse de perte de poids prend une valeur voisine de celle du sel pur pour la même masse.

De même en analyse thermique différentielle entre le sel pur et un échantillon de nitrate d'ammonium contenant diverses proportions d'halogénure, on observe pendant un certain temps l'identité de température entre les deux corps, puis brusquement une élévation de température de l'échantillon contenant l'halogénure. Souvent de plusieurs degrés, cet échauffement peut dépasser facilement 20° ou 30° C.

L'existence de cette période d'induction a été constatée par Saunders qui ne lui a pas porté une grande attention, non plus que Tramm et Velde. Nous pensons au contraire qu'il s'agit là d'une étape essentielle dans l'action des halogénures (37).

Pour pouvoir étudier d'une façon précise les variations de la période d'induction sous l'action de différents facteurs, nous l'avons définie, par convention, comme la longueur (exprimée en minutes) qui sépare sur tous nos enregistrements le départ du moment où la tangente au point d'inflexion (vitesse maximale de perte de poids ou d'augmentation de température) coupe la tangente au palier initial. Ce point coïncide

pratiquement avec celui où $\frac{d^2V}{dt^2} = \frac{d^3m}{dt^3}$ est nul ; il est beaucoup plus facile à déterminer, puisqu'il suffit d'une simple construction graphique et la précision obtenue est aussi bonne que celle que l'on pourrait espérer après trois dérivations successives.

Les erreurs graphiques sont de l'ordre de 1 minute dans le cas général. Elles peuvent être abaissées lorsque l'on utilise les vitesses rapides d'enregistrement. La reproductibilité est d'environ $\pm$ 5 p. 100.

Notre étude a porté sur divers facteurs qui ont ou auraient pu avoir une influence sur la durée de la période d'induction.

a) **Influence de la température** (tableau III). — Nous avons fait de nombreuses mesures entre 150° et 260° C sur les chlorures. La limite inférieure correspond à l'impossibilité d'obtenir la réaction avec des produits solides ; on pourrait l'observer sur les solutions de nitrate d'ammonium (82) : nous ne les avons pas étudiées. La limite supérieure résulte de la petitesse du temps à mesurer et donc des erreurs importantes que l'on commet alors.

La courbe obtenue en portant le logarithme de la période d'induction θ en fonction de l'inverse de la température absolue est une droite d'équation :

$$\theta\,(\text{mn}) = \text{A}e^{\frac{B}{RT}} = 10^{-3,2}e^{\frac{21\,000}{RT}}.$$

Les valeurs de θ obtenues par les deux méthodes concordent parfaitement et nous les avons portées ensemble sur les graphiques (37 fig. 2). L'ensemble de ces valeurs est homogène et l'écart moyen est faible.

Les valeurs mesurées par Saunders se placent au voisinage de cette courbe ou très au-dessous ; elles sont extrêmement dispersées, sans qu'il semble exister une relation entre cette dispersion et les conditions opératoires ; elles semblent mal reproductibles. Peut-être est-ce dû à l'importance ou au manque d'homogénéité de l'échantillon (40 g) utilisé par cet auteur.

On obtient des résultats analogues pour les autres halogénures (37 fig. 2). Le domaine de température étudié est plus limité. On peut difficilement mesurer des périodes d'induction de plus de 1 500 minutes à des températures de l'ordre de 200°, où la décomposition du sel pur, qui se poursuit parallèlement, modifie par trop la masse de l'échantillon étudié. On trouve ainsi les valeurs :

$\theta = 10^{-5,5}e^{\frac{35\,000}{RT}}$ 195° C < T < 270° C pour le bromure d'ammonium.

$\theta = 10^{-4,5}e^{\frac{30\,000}{RT}}$ 210° C < T < 270° C pour l'iodure d'ammonium.

b) **Influence de la concentration initiale en halogénure.** — Nous avons réalisé de nombreuses mesures lors de l'étude des vitesses de décom-

position. Nous avons représenté (37 fig. 3) les mesures effectuées dans des conditions par ailleurs identiques, avec des mélanges contenant de 0,01 p. 100 à 10 p. 100 de NH_4Cl. La dispersion est un peu élevée mais il ne semble pas y avoir de variation systématique en fonction de la concentration en chlorure. La vitesse atteinte au terme de la période d'induction est au contraire fortement influencée.

c) **Influence de la concentration en acide libre.** — Nous avons étudié les variations, avec la température, de la période d'induction de mélanges de nitrate et de chlorure d'ammonium contenant de l'acide libre. L'éva-

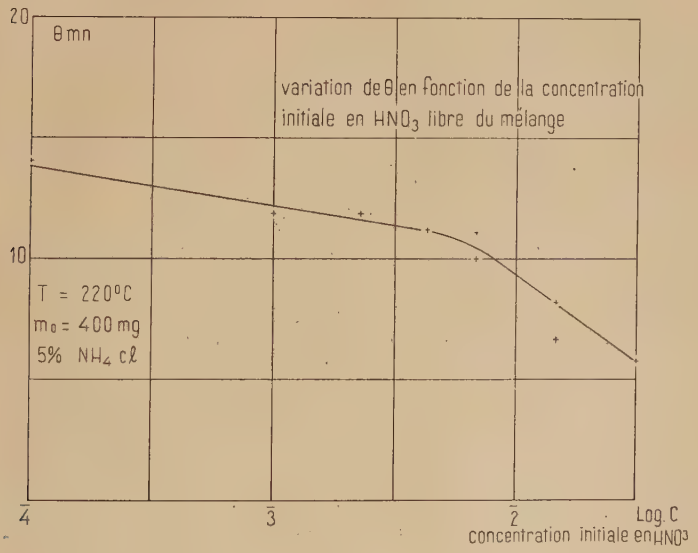


Fig. 10.

poration d'une partie de cet acide nous empêche de donner des résultats chiffrés sur les variations de θ en fonction de cette concentration, mais la période d'induction est assez fortement réduite (fig. 10). Aux basses températures les valeurs obtenues pour des mélanges acides se rapprochent de celles obtenues pour le sel pur, l'acide ayant probablement le temps de s'évaporer.

Une injection de 0,05 cm^3 d'acide nitrique pendant la période d'induction fait apparaître presque immédiatement la réaction. Un lent barbotage d'ammoniac (1 litre/heure) pendant plusieurs heures à 205° empêche toute réaction violente.

d) **Influence de la nature de l'halogénure.** — Les valeurs de θ obtenues en présence de divers chlorures sont voisines, quoique un peu plus dispersées, de celles obtenues avec NH_4Cl; $CuCl_2$ et $FeCl_2$, oxydés par tous les nitrates avec dégagement de chlore, ne donnent pas, pour cette raison, de période d'induction.

e) **Influence des conditions géométriques.** — Le fait que les mesures exécutées en analyse thermique différentielle et en thermogravimétrie concordent bien n'est pas suffisant pour affirmer l'indépendance des conditions géométriques. En effet, les échantillons sont contenus soit dans un creuset de 63 mm^2 de section (thermobalance), soit dans une couronne cylindrique de 50 mm^2 de section (analyse thermique), valeurs très voisines.

Nous avons fait des expériences avec des creusets de sections variables (20 à 900 mm^2). Il ne semble pas y avoir de variations significatives de θ.

f) **Influence de la nature et de la surface des parois.** — Nous avons effectué quelques enregistrements en ajoutant au mélange de nitrate et de chlorure d'ammonium un poids égal de billes de verre ou de silicagel. La période d'induction n'est pas affectée, mais les vitesses de décomposition le sont assez considérablement.

g) **Influence de la masse de l'échantillon.** — Nous avons fait des mesures de θ dans un assez grand intervalle de masses (10 mg-6 000 mg). Cependant, il est difficile, à température et section de creuset constantes d'opérer sur un aussi grand domaine de masses. Pour les petites valeurs, le phénomène s'estompe et disparaît, sans que la période d'induction varie tandis que les vitesses de perte de poids, au terme de la période d'induction diminuent et tendent vers celles du nitrate pur dans les mêmes conditions ; cela rend imprécises puis impossibles les mesures. Pour les fortes valeurs au contraire, on atteint vite les limites de possibilité de la balance, poids trop lourd, creuset trop long, dépassant les dimensions de la zone isotherme du four.

Dans ces conditions, nous avons néanmoins cru remarquer une très légère tendance à l'augmentation de θ en fonction de la masse ; ce phénomène paraît à la limite des erreurs de mesure. Il est probablement lié à la définition de la durée de la période d'induction, qui fait intervenir le moment où est atteinte la vitesse maximale de perte de poids.

h) **Conclusion.** — La période d'induction qui précède l'accélération dans la décomposition du nitrate d'ammonium par les halogénures est une fonction bien définie de la température. Elle est assez fortement réduite par la présence d'acide nitrique libre et dépend probablement

très peu de la masse de l'échantillon. Tels sont les seuls facteurs qui, dans nos conditions opératoires, nous ont paru agir sur la durée de ce phénomène préliminaire. Rappelons que nous n'avons constaté ce phénomène qu'en milieu fondu. La durée parfois très grande explique que certains auteurs aient nié l'action des chlorures à basse température (170°-180° C), même à la teneur de 2 p. 100 (3) (80). Leurs expériences ont été de trop courte durée.

Il est remarquable que les vitesses maximales de perte de poids et d'élévation de température soient atteintes dans des temps très voisins pour des conditions opératoires très différentes ; cette constatation justifie *a posteriori* la définition un peu arbitraire de la période d'induction.

Les produits de la réaction. — On constate expérimentalement la présence de chlore, d'azote et de protoxyde d'azote durant la seconde phase de la réaction. Saunders a fait d'intéressantes études sur la composition de ces gaz. Étant donné l'importante proportion d'azote (70 p. 100 environ), ce gaz provient au moins en grande partie des réactions vives dont la phase liquide est le siège. Au cours de la troisième phase, la composition des gaz dégagés se rapproche de celle des gaz provenant de la décomposition du sel pur.

Il nous a paru intéressant de faire des analyses portant sur la composition de la phase liquide et sur celle des gaz dégagés pendant et après la période d'induction.

a) **Composition de la phase liquide.** — Au début, le liquide ne renferme que du nitrate d'ammonium, du chlorure d'ammonium et des traces d'acide nitrique libre. Il ne contient pas de traces décelables de chlore. L'acidité initiale de nos échantillons est environ deux fois plus forte que celle des échantillons de nitrate pur. Nous dosons le chlore et l'acidité dans des échantillons de 1 g maintenus à température constante, dans des conditions identiques à celles de la thermogravimétrie (même creuset, même type de four) et brusquement plongés dans l'eau distillée froide au bout d'un temps donné. De la solution obtenue, amenée à volume connu, des parties aliquotes sont prélevées pour dosage, par des solutions titrées d'iodure de potassium et de thiosulfate de sodium N/100 pour le chlore, par une solution titrée de soude N/100 pour l'acide. Les résultats obtenus sont exprimés en milligrammes de chlore et d'acide nitrique.

Nous avons déjà publié (37 fig. 4) un exemple du résultat obtenu sur un échantillon de 1 g à 200° C. On constate que le chlore apparaît lentement au début, puis en quantités croissantes vers la fin de la période d'induction. On remarquera que la quantité de chlore libre ne dépasse pas 1 à 2 p. 1 000 de la quantité totale initiale de chlore. L'acide

nitrique apparaît plus tôt, en quantités importantes et rapidement croissantes. Cela confirmerait la réaction globale proposée par Saunders :

$$5NH_3 + 3HNO_3 \rightarrow 4N_2 + 9H_2O.$$

Ayant ainsi constaté la présence du chlore dans les gaz dégagés par la réaction, puis la formation au cours de la période d'induction de quantités croissantes de chlore en même temps que la vitesse de décomposition augmentait, nous avons pensé que le chlore pouvait intervenir dans le mécanisme de cette décomposition du nitrate d'ammonium. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons introduit de faibles quantités de chlore gazeux purifié dans du nitrate d'ammonium fondu. Le chlore contenu dans un appareil gradué est injecté par déplacement d'acide sulfurique pur, au travers d'un capillaire de 0,5 mm de diamètre (volume mort de 0,1 cm^3). Nous avons réalisé de nombreuses expériences d'injection de volumes de 0,5 à 20 cm^3 de chlore [1], dans des échantillons de sel fondu de 1 et 2 g, à des températures de 180°, 200° et 220° C.

Dans tous les cas, sans aucune exception, l'injection de chlore a été suivie presque instantanément d'une élévation de température, de 0,5° à près de 20° C. A 180° C, par exemple, la période d'induction, normalement de 1,40 h environ, est réduite à une dizaine de secondes. Nous ne pouvons dire si ce retard est imputable à la réaction ou à la technique utilisée. La réaction dure peu, le chlore est entièrement chassé du liquide et la température décroît lentement. La réaction est plus régulière que dans le cas des mélanges de nitrate et de chlorure d'ammonium.

Nous avons cherché à étudier l'énergie dégagée, liée simplement à l'aire limitée par le pic et le prolongement de la droite de base. Les résultats ne sont pas très reproductibles. En effet, les conditions opératoires, en particulier la longueur dont plonge le capillaire d'introduction du chlore dans le nitrate d'ammonium fondu, sont difficiles à maintenir constantes.

Nous avons cependant fait plus d'une centaine d'expériences et pris les moyennes des résultats obtenus dans chaque cas. Dans nos conditions expérimentales l'énergie dégagée, c'est-à-dire la quantité de nitrate d'ammonium décomposée par l'action d'un volume donné de chlore, semble ne pas dépendre de la masse de l'échantillon de sel et dépendre peu de la température. On atteint assez rapidement la saturation : l'énergie dégagée croît très peu pour des volumes supérieurs à 5 cm^3 ; il est, en effet, normal qu'une fraction de plus en plus importante du chlore traverse le liquide sans s'y dissoudre ni réagir (fig. 11).

Nous avons vu que les mélanges de nitrate d'ammonium et de chlo-

---

[1] Masse de 1,5 mg à 63 mg.

rures cuivrique ou ferreux ne donnaient pas de période d'induction, mais immédiatement le phénomène de décomposition accélérée, ensuite progressivement ralentie. Les mélanges de ces chlorures et de divers nitrates réagissent rapidement, dès 180°, pour donner un assez abondant dégagement de chlore, ce qui explique l'absence de période d'induction.

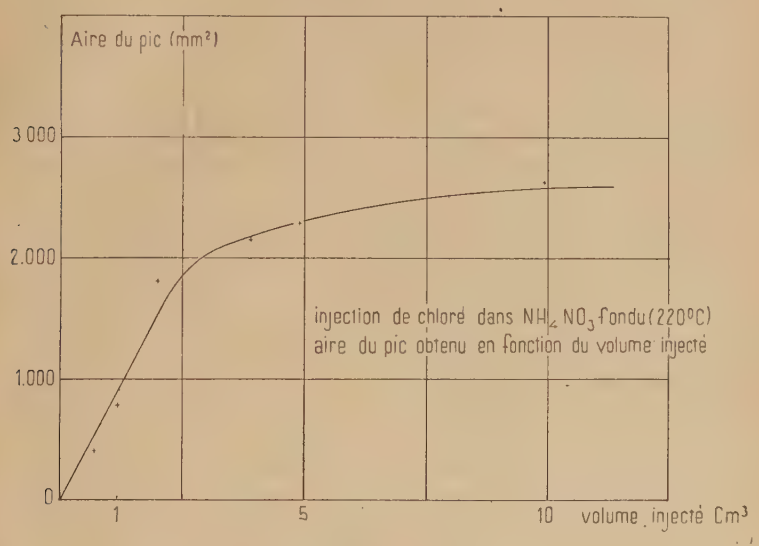


Fig. 11.

Une autre confirmation de l'importance du chlore comme produit intermédiaire de la réaction est donnée par le comportement des mélanges de nitrate d'ammonium et de deux halogénures, par exemple chlorure et iodure d'ammonium. Les enregistrements de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle sont analogues à ceux des mélanges ne contenant qu'un seul halogénure. Lorsque la concentration en halogénure de plus haut poids moléculaire n'est pas très faible, la période d'induction observée est voisine de celle que l'on trouverait s'il était seul. Mais au terme de cette période, les vitesses de perte de poids croissent plus rapidement et se rapprochent des vitesses observées avec l'halogénure le plus léger (fig. 12).

Ce phénomène s'explique bien si la formation d'halogène est une des étapes du mécanisme de l'action des halogénures sur le nitrate d'ammonium. Les réactions du type :

$$Cl_2 + 2Br^- \rightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

sont en effet très générales. C'est d'ailleurs dans l'espoir d'absorber le chlore dont nous avions montré la formation intermédiaire, que nous avons ajouté un second halogénure.

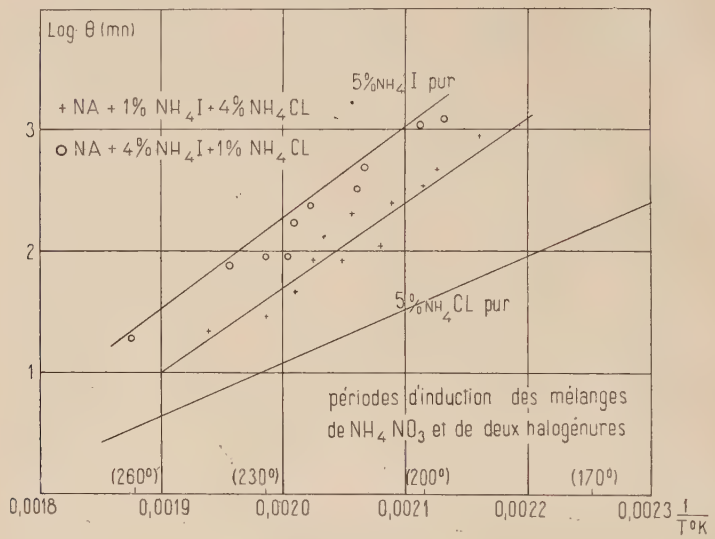


Fig. 12.

Nous avons ensuite cherché un corps qui absorberait irréversiblement le chlore. Nous avons utilisé l'hexachlorocyclopentadiène, C_5Cl_6, incapable de donner de l'acide chlorhydrique par pyrolyse et dont les doubles liaisons conjuguées devaient permettre d'absorber une molécule de chlore par molécule. Les résultats ont été négatifs, le produit étant probablement oxydé par le nitrate d'ammonium fondu. La période d'induction est à peine augmentée, les vitesses de perte de poids sont comparables à celles obtenues avec le mélange sans hexachlorocyclopentadiène. Ce corps mélangé seul au nitrate d'ammonium donne des vitesses de perte de poids légèrement plus élevées que celles du sel pur. Il semble ne pas y avoir libération de chlore au cours de cette réaction d'oxydation, mais rupture des doubles liaisons et peut-être du cycle.

Les expériences faites en introduisant de l'urée ont également donné des résultats négatifs. Il semble que ce corps n'ait, au mieux, qu'une action stabilisatrice limitée à des conditions opératoires précises (42).

En conclusion, il semble que la quantité de chlore introduite ou formée soit un facteur très important de cette réaction. Sa vitesse pourrait être fonction de la masse ou de la concentration du chlore dans le nitrate d'ammonium fondu. Mais la quantité de chlore n'est pas seule à déter-

miner la réaction. Nous avons vu qu'en présence de chlorure l'injection de petites quantités d'acide nitrique la provoque presque immédiatement, tandis qu'un barbotage d'ammoniac la retarde indéfiniment. Une injection de 10 cm^3 d'acide chlorhydrique gazeux dans du nitrate d'ammonium pur amène aussi, quasi instantanément, une réaction qui semble être la même que celle provoquée par le chlore. Ceci souligne la complexité du mécanisme.

b) **Analyse des gaz pendant la période d'induction.** — Notre appareil de prélèvement de gaz nous a permis d'effectuer des analyses sur des prélèvements faits à des intervalles rapprochés. Elles confirment ce que nous savions déjà. La réaction débute comme si le nitrate d'ammonium était seul, puis progressivement apparaissent les produits de la nouvelle réaction, en quantités croissantes. Les concentrations en azote et chlore passent au terme de la période d'induction par un maximum, puis décroissent assez lentement. Cette valeur maximale observée varie avec la concentration initiale en halogénure et avec la température. Ces concentrations gazeuses n'ont qu'un intérêt relatif, car elles sont des moyennes prises sur plusieurs minutes. Elles permettent seulement de suivre la vitesse de décomposition, mais ce procédé est très inférieur à la thermogravimétrie.

L'analyse quantitative de la totalité des produits dégagés par la réaction n'a pu être faite. Elle donnerait d'intéressants résultats sur la réaction globale due au chlore. En effet, les produits formés ne se dégagent pas simultanément, il y a un retard notable pour l'acide nitrique en particulier. Malgré plusieurs tentatives, nous n'avons pu réaliser correctement cette expérience, car il faut limiter les réactions en phase gazeuse et n'avoir cependant que de faibles volumes totaux de gaz à analyser ; il faut aussi condenser et doser l'acide nitrique et l'eau. De plus, le courant gazeux agit défavorablement sur la réaction, car il favorise l'évaporation des réactifs, du chlore en particulier.

Étude quantitative de la vitesse de décomposition. — L'analyse thermique montre qu'au terme de la période d'induction, la température de l'échantillon contenant l'halogénure s'élève et dépasse parfois de plusieurs dizaines de degrés celle du témoin, voisine de celle du four. Nous avons cherché, en thermogravimétrie, à avoir au contraire, un creuset aussi peu isolé que possible. L'élévation de température ne dépasse pas quelques degrés pour des vitesses de perte de poids inférieures à 10 mg/minute, ce qui permettrait alors des mesures aux vitesses inférieures.

Mais de plus, au cours de la réaction, il se dégage d'importantes quantités de chlore, si bien que les concentrations du liquide en Cl^- et en Cl_2 ne sont pas constantes et sont difficilement mesurables.

Une étude quantitative des variations de V au cours d'une expérience n'est donc pas possible, faute de connaître en même temps, les variations des conditions dans lesquelles se trouve placé l'échantillon et, en particulier, des concentrations en chlore.

Nous avons cependant étudié des relations empiriques reliant la masse initiale m_0 de l'échantillon, la concentration initiale c_0, en chlorure, la température T du four et la section du creuset à la vitesse maximale V_M de perte de poids. Cette vitesse est, en effet, atteinte

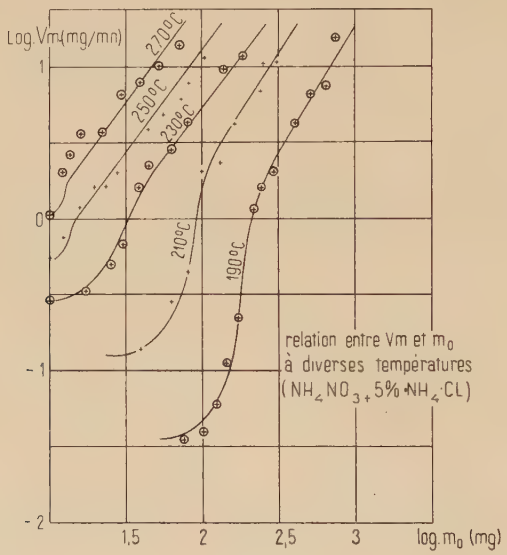


Fig. 13.

peu de temps après la fin de la période d'induction, à un moment où la masse totale et la concentration en chlore ont peu varié : la masse est toujours supérieure à 0,9 m_0 et nous avons vu plus haut que le dégagement de chlore pendant la période d'induction était faible. La vitesse de décomposition diminue ensuite du fait des pertes en chlore.

Nous avons vérifié expérimentalement que nos conclusions s'étendaient également au bromure et à l'iodure d'ammonium. En réalisant les séries d'expériences mentionnées au tableau IV, nous avons étudié en particulier l'influence de la masse initiale, de la température, de la concentration initiale en chlorure, de la section du creuset, des parois et des diluants inertes.

a) **Influence de la masse initiale, masse critique.** — Si l'on porte sur un graphique Log V_M en fonction de Log m_0, on obtient une courbe en S, asymptote à la courbe obtenue pour le nitrate pur. Le décrochement est si net que l'on peut définir une masse critique au-dessous de laquelle la perte de chlore (ou de centres actifs) est trop grande du fait d'un rapport surface/masse trop important. Dans nos conditions opératoires (creuset de 9 mm de diamètre intérieur, avec couvercle), la masse critique est liée à la température par la relation (fig. 14) :

$$m_c = 10^{-5,8} e^{\frac{17\,000}{RT}} \text{ mg.}$$

Pour des valeurs de m supérieures à m_c, la courbe obtenue est très voisine d'une droite ; cette droite est sensiblement la même lorsque, pour une température donnée, on utilise diverses sections de creuset, donnant des masses critiques différentes.

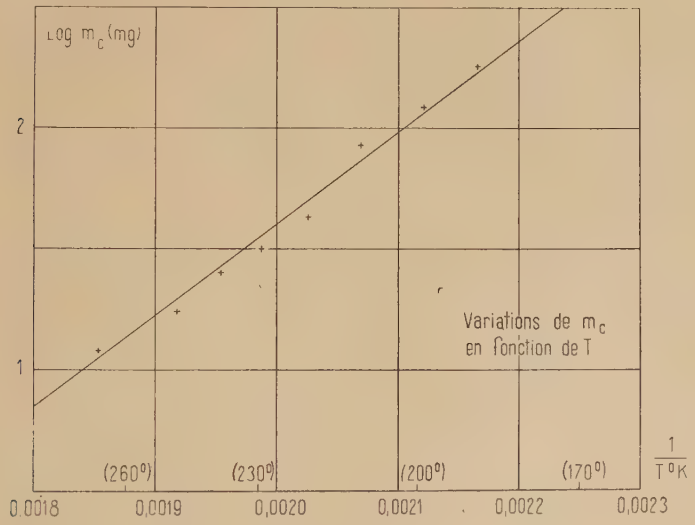


Fig. 14.

b) **Influence de la température.** — Pour des valeurs de m_0 supérieures à m_c, les courbes $V_M = f(m_0)$, correspondant à diverses températures, forment un faisceau de droites d'équation (fig. 13) :

$$V_M = 10^{7,5} e^{-\frac{22\,000}{RT}} m_0^{1,42} \text{ mg/mn}$$

expression empirique donnant, pour une valeur m_0 supérieure à m_c et une température T comprise entre 170° et 270° C, la vitesse maxi-

male de perte de poids de l'échantillon ; le résultat n'est valable que s'il est inférieur à 10 mg/minute. Cette expression étant empirique, l'exposant 1,42 n'est probablement pas un « ordre de réaction » réel.

Nous avons vu également que la masse critique est une fonction exponentielle de 1/T.

c) **Influence de la concentration initiale en chlorure.** — Nous avons étudié à 210°, 230° et 250° C le comportement de sept mélanges contenant de 0,01 à 30 p. 100 de chlorure d'ammonium. Nous avons obtenu à chaque température un faisceau de sept droites, parallèles à celles dont nous avons parlé ci-dessus. A masse égale, c'est l'échantillon contenant 5 p. 100 de chlorure d'ammonium qui donne les vitesses de perte de poids les plus élevées.

d) **Influence de la section du creuset, des parois et des diluants.** — La surface libre du liquide, égale à la section du creuset, agit d'une façon importante sur la poursuite de la réaction, puisque d'elle dépend l'évaporation du chlore formé au sein de liquide. La masse critique correspondrait donc au rapport surface libre/masse tel que la vitesse d'évaporation du chlore soit égale à sa vitesse de formation pour la concentration initiale d'acide. Il conviendrait mieux alors de parler d'épaisseur critique pour ce phénomène ; mais il est possible aussi que les parois aient une influence sur cette réaction.

Nous avons donc étudié l'influence, sur la masse critique, de la section du creuset utilisé. Nous avons déterminé la valeur de m_c à 200° C sur des creusets en verre pyrex de 5, 9, 12, 22 et 34 mm de diamètre intérieur, correspondant à des sections de 20, 64, 113, 201, 380 et 907 mm^2. Les variations de m_c en fonction de s semblent montrer une influence des parois (fig. 15). Pour le vérifier nous avons déterminé la valeur de m_c obtenue en introduisant dans le mélange un poids égal de petites billes de verre pyrex qui plongent toutes dans le mélange fondu. La valeur obtenue est un peu plus de trois fois supérieure, ce qui prouve l'influence des parois sur le mécanisme ; les vitesses mesurées pour des masses supérieures à la masse critique sont elles-mêmes nettement inférieures à celles que l'on observe habituellement.

Pour essayer d'accroître encore la surface active, nous avons essayé d'incorporer au mélange une quantité égale de gel de silice microporeux. Ce produit était dégazé sous vide à 100° puis saturé de vapeur d'eau et dégazé à nouveau. Il ne devait donc conserver que de très petites traces d'acide chlorhydrique adsorbé. Les vitesses observées se sont révélées très supérieures à celles obtenues dans les mêmes conditions avec le mélange sans actigel. De plus, alors que l'actigel, comme les billes de verre, n'agit pas sur la décomposition du nitrate d'ammonium pur, nous assistons à la succession de trois phases :

— la période d'induction non modifiée par l'actigel ;
— au terme de cette période une vitesse de perte de poids plus rapide qu'en l'absence d'actigel et qui diminue progressivement ;
— puis la perte très rapide de la masse décomposable restant alors dans le creuset, soit environ 25 p. 100 de la masse totale de sel.

Il pourrait s'agir de gaz adsorbés par l'actigel et ensuite désorbés une fois tout le nitrate décomposé. Ce phénomène n'a pas lieu avec le sel pur, il ne s'agit donc pas de l'eau. Ce n'est pas non plus l'acide

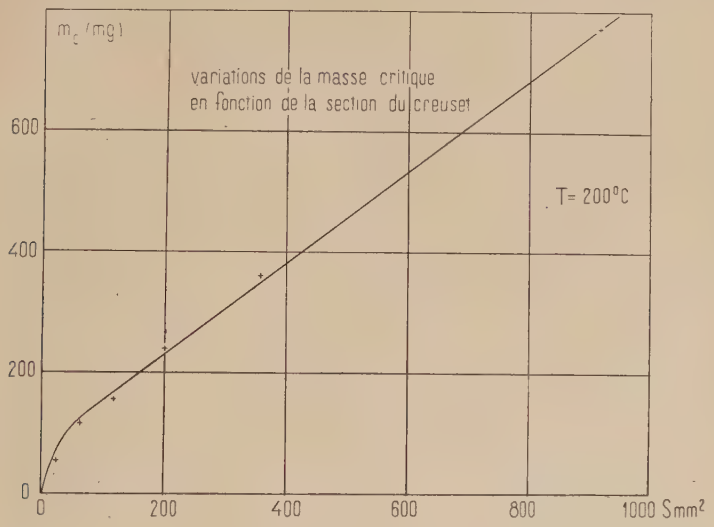


Fig. 15.

nitrique, car la réaction n'est pas ralentie, bien au contraire. D'ailleurs cette proportion de 25 p. 100 est très élevée. Seule probablement une absorption de l'eau aurait pu l'expliquer.

On ne peut donc éliminer l'hypothèse d'une catalyse hétérogène des réactions développées en présence de chlore dans le nitrate d'ammonium liquide.

Mécanisme de la réaction. — Les résultats des études exposées ci-dessus nous amènent naturellement à penser qu'il s'agirait d'une décomposition catalysée par le chlore, auto-catalytique dans la mesure où l'un des produits de cette réaction augmente la quantité de catalyseur en jeu, en contribuant à le régénérer. Tramm et Velde pensaient que le chlore était réduit par l'ammoniac en acide chlorhydrique (82), puis réoxydé par l'acide nitrique en chlore. Comme il

faut plus d'ammoniac pour la réduction que d'acide nitrique pour l'oxydation, le mélange s'acidifierait progressivement ; ainsi, une quantité de chlore croissante serait mise en jeu par ce mécanisme. Les produits gazeux dégagés entraînant du chlore avec eux, la masse s'épuiserait progressivement en chlore, ce qui arrêterait la réaction.

Globalement celle-ci pourrait s'écrire :

$$(a) \qquad NH_4NO_3 \rightleftarrows NH_3 + HNO_3$$
$$(b) \qquad 2HNO_3 + 10HCl \rightarrow 6H_2O + N_2 + 5Cl_2$$
$$(c) \qquad 2NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow 6HCl + N_2.$$

La résultante de cette série de réactions hypothétiques se ramène à :

$$(d) \qquad 3HNO_3 + 5NH_3 \rightarrow 9H_2O + 4N_2.$$

Cette réaction est précisément celle que proposa Saunders pour expliquer l'action du chlore ; elle est très probable car elle est la seule des réactions nombreuses proposées pour rendre compte de la décomposition du nitrate d'ammonium qui donne de l'azote sans oxydes d'azote. Or, on constate justement l'absence totale de ces gaz. Mais la suite des réactions proposées par Tramm et Velde n'est pas un mécanisme cinétique et ne peut représenter que très imparfaitement la réalité. L'ordre très élevé des réactions écrites est un premier obstacle qui pourrait être levé par l'étude des réactions (*b*) et (*c*) : mais si (*c*) est la réaction bien connue du chlore sur l'ammoniac, la réaction (*b*) diffère profondément des réactions classiques de l'eau régale qui conduisent à des chlorures de nitrosyle. Ces corps ne sont pas stables dans les conditions où la réaction est étudiée, ils se dissocient en chlore et oxyde azotique. Or, ce gaz n'a jamais été trouvé parmi ceux dégagés par la décomposition du nitrate d'ammonium sous l'influence des chlorures. Il s'agirait donc d'un nouveau mode d'action entre les deux acides, stade intermédiaire entre les réactions de l'eau régale à froid et l'absence de réaction observée dans le mélange des deux vapeurs (61).

Les réactions (*a*) à (*c*) supposent la coexistence d'importantes quantités d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique et d'ammoniac, ce qui paraît peu vraisemblable. L'acidification progressive du mélange qu'implique la réaction (*d*) et que l'expérience confirme, semble donc condamner l'hypothèse de Tramm et Velde, puisque selon la réaction d'équilibre (*a*) la présence de quantités croissantes d'acide nitrique devrait diminuer la quantité d'ammoniac libre. Or, l'acide nitrique agit nettement comme accélérateur. Il a un rôle important dans le déclenchement de la réaction qui se produit d'autant plus vite et est d'autant plus rapide que sa concentration est plus élevée.

Le ralentissement que l'on observe en fin de décomposition, loin de confirmer l'hypothèse de Tramm et Velde, vient l'infirmer par les conditions dans lesquelles il se produit : il est d'autant plus tardif et plus lent que la concentration en acide nitrique est plus forte. Ce ralen-

tissement est dû, en effet, à l'évaporation progressive hors de la phase liquide du chlore, de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique.

Pour ces raisons, il nous paraît nécessaire de faire intervenir directement le nitrate d'ammonium dans le mécanisme.

Le chlorure et le nitrate d'ammonium mélangés en phase liquide semblent ne pas réagir s'ils sont maintenus rigoureusement purs ou en présence d'un excès d'ammoniac. Au contraire, en présence de traces d'acide nitrique ou chlorhydrique, il se produit une réaction violente et autocatalytique. Les deux acides semblent avoir une action très analogue. Mais ils sont liés par l'équilibre :

$$(e) \qquad HNO_3 + NH_4Cl \rightleftarrows NH_4NO_3 + HCl$$

de sorte qu'il est difficile de dire si l'un d'eux seulement est actif et lequel. On ne peut non plus atteindre par des dosages les concentrations en chacun des acides, on ne mesure que l'acidité totale. Mais les deux acides pourraient fort bien être équivalents.

On peut, en effet, proposer un mécanisme qui parte de l'un ou l'autre des membres de l'équation (*e*) et tienne donc compte de ces deux constatations :

— le nitrate d'ammonium intervient directement dans les réactions ;

— il en est de même de l'un au moins des acides nitrique et chlorhydrique.

Ce mécanisme n'est qu'une hypothèse, mais il nous paraît plausible.

La réaction démarrerait par oxydo-réduction entre l'un des acides et le sel d'ammonium de l'autre :

$$(f) \qquad HCl + NH_4NO_3 \rightarrow HClO + N_2 + 2H_2O.$$

L'acide hypochloreux formé réagirait immédiatement sur le nitrate d'ammonium (l'hypochlorite d'ammonium se déshydratant spontanément, un équilibre analogue à (*e*) ne paraît pas possible) :

$$(g) \qquad HClO + NH_4NO_3 \rightarrow HNO_3 + H_2O + NH_2Cl.$$

Mais on pourrait également avoir :

$$(f') \qquad HNO_3 + NH_4Cl \rightarrow HClO + N_2 + 2H_2O$$

ou encore :

$$(f'') \qquad HNO_3 + NH_4Cl \rightarrow NH_2Cl + H_2O + HNO_2$$

suivie de :

$$(g') \qquad HNO_2 + NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + 2H_2O + HNO_3.$$

Le même résultat est obtenu par une autre voie.

La décomposition de la chloramine est rapide dès la température ordinaire ; elle est fort complexe et s'écrit globalement :

$$(h) \qquad 3NH_2Cl \rightarrow N_2 + NH_3 + 3HCl.$$

L'ensemble de ces réactions est équivalent à :

$$5NH_4NO_3 \rightarrow 2HNO_3 + 4N_2 + 9H_2O.$$

On retrouve bien la réaction globale (*d*) par suite de la recombinaison de l'ammoniac dégagée par (*h*) avec l'acide nitrique en excès. Le chlore se formerait par suite de la réaction :

(*i*) $$HClO + HCl \rightarrow Cl_2 + H_2O$$

l'équilibre étant déplacé par l'évaporation du chlore et de l'eau formée. L'injection de chlore gazeux ferait démarrer le mécanisme à la fois par les réactions (*f*) et (*g*), l'acide hypochloreux étant formé par l'intermédiaire de l'équilibre (*i*), grâce à l'eau formée par la décomposition du sel pur.

Ce mécanisme, malgré son caractère hypothétique, à l'avantage de rendre compte de la plupart des faits actuellement connus. Le point le plus délicat est le passage par la chloramine. Une étude spectrographique que nous n'avons pu entreprendre, montrerait peut-être ce qu'il en est. Étant donné la grande instabilité de ce corps, il est possible qu'une suite de réactions remplace (*g*) et (*h*) pour aboutir au même résultat.

Tableau III — *Valeurs de* θ (mn).

T °C	Cl^-	Br^-	$Br^- + Cl^-$	I^-	$I^- + Cl^-$	$I^- + Br^-$
160	290	—	—	—	—	—
180	92	—	370	—	—	—
200	34	725	110	1 260	1 000	1 000
220	14	160	35	290	240	250
240	6	40	12	75	70	75
260	2,5	10,5	—	20	20	—

Tableau IV

Température °C	Domaine de concentration NH_4Cl p. 100	Domaine total de masse mg
170	5	
190	5	80-1 250
200	5	40-1 250
210	0,01 ; 0,05 ; 0,2 ; 1 ; 5 ; 10 ; 30	40-1 000
220	5	20-1 400
230	0,01 ; 0,05 ; 0,2 ; 1 ; 5 ; 10 ; 30	20-1 000
240	5	10-1 000
250	0,01 ; 0,05 ; 0,2 ; 1 ; 5 ; 10 ; 30	10-1 000
270	5	10- 400

On aurait pu aussi envisager un mécanisme ionique, mais si la conductivité électrique du nitrate d'ammonium fondu est assez importante, les mesures que nous en avons faites montrent qu'elle ne semble pas présenter de variations notables pendant la période d'induction, ce qui nous a conduit à écarter cette hypothèse.

CHAPITRE V

Action des composés du chrome.

L'action des composés du chrome, observée depuis longtemps déjà (2) (7) (64) (73) (77) (78) (79) (80) (86), reste encore mal connue. Nous avons étudié les vitesses de décomposition de mélanges de nitrate d'ammonium avec divers composés du chrome ($Cr(NO_3)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $CrPO_4$, CrO_3, $K_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$) dans un domaine de composition allant de 0,01 à 5 p. 100 de chrome.

Nous avons déjà publié sur ce sujet quelques observations qualitatives (38). Originellement la présente thèse rendait compte de nos expériences et des résultats quantitatifs qui en découlent. La stricte réglementation du volume des thèses publiées par les *Annales de Chimie* nous a conduit à détacher ce chapitre qui, vu son importance, fera l'objet d'une publication séparée.

Nous donnons cependant ci-dessous un bref résumé de nos conclusions :

— L'action du chrome est sensible même aux teneurs de 0,01 p. 100 Cr, dès que le mélange est fondu.

— Sauf lorsque sont réunies deux de ces trois conditions :

— faible température ($< 185°$ C environ) ;

— faible masse initiale (dépend du diamètre du creuset) ;

— faible teneur en chrome ($< 0{,}1$ p. 100 environ),

les valeurs mesurées de la vitesse de la réaction de décomposition du nitrate d'ammonium catalysée par le chrome sont bien représentées par :

$$V = 10^{12{,}24} e^{-\frac{24\,000}{RT}} \sqrt[4]{\frac{\mu^3}{m}} \text{ mg/sec},$$

où μ est la masse (milligrammes) de chrome dissous :

m est la masse (milligrammes) de nitrate d'ammonium à l'instant t.

— Les valeurs plus faibles observées pour la vitesse de décompo-

sition avec certains composés tels que Cr_2O_3, $CrPO_4$ et $Cr_2(SO_4)_3$ s'explique par leur solubilité limitée dans NH_4NO_3 fondu.

— Dans tous les cas on constate la présence dans le liquide du chrome dans ses deux états d'oxydation Cr_{III} et Cr_{VI}.

— Les analyses des gaz dégagés montrent que la réaction globale s'écrit :

$$5NH_4NO_3 \rightarrow 2HNO_3 + 4N_2 + 9H_2O,$$

l'acide nitrique étant presque entièrement dissocié dans les conditions de la réaction.

Diverses expériences faites pour tenter d'élucider le mécanisme de cette réaction ne permettent encore aucune conclusion.

CONCLUSION

Les principaux résultats nouveaux apportés par cette thèse sont résumés ci-après :

Chapitre premier. — L'étude de la décomposition du nitrate d'ammonium par thermogravimétrie nous a permis de mettre en lumière diverses précautions qui doivent être prises dans l'application de cette méthode aux réactions nettement exothermiques ou endothermiques ; ces précautions concernent particulièrement la détermination de la température des échantillons qui peut différer notablement de celle de l'atmosphère du four.

Une concordance satisfaisante a été établie entre :

— d'une part, les résultats d'une méthode de calcul *a priori* de la température réelle des échantillons, lorsque l'on connaît la vitesse de réaction et l'effet thermique ;

— d'autre part, les résultats expérimentaux de détermination des températures à l'intérieur de l'échantillon, en fonction du temps, aussi bien sur le nitrate d'ammonium pur que sur le nitrate d'ammonium contenant des sels de chrome.

Il va de soi, en conséquence, que pour les réactions très rapides, l'incertitude croissante des corrections vient limiter l'intérêt de la thermogravimétrie.

Chapitre II. — Une étude de la décomposition du nitrate d'ammonium pur a permis de séparer complètement la décomposition de l'évaporation et des réactions consécutives en phase gazeuse ; elle a donné les valeurs en fonction de la température, de la constante de vitesse de la décomposition ; cette réaction est du premier ordre dans

tout le domaine étudié. Les seuls produits de cette décomposition sont l'eau et le protoxyde d'azote. Contrairement à ce qui a été avancé par plusieurs auteurs, l'acide nitrique seul est sans action.

La réaction de décomposition en phase vapeur conduit, au contraire, à la formation de quantités plus ou moins importantes d'acide nitrique et d'azote.

Chapitre III. — Nous avons étudié l'influence des divers composés minéraux sur la décomposition du nitrate d'ammonium. Un grand nombre de ceux-ci sont sans action. Certains donnent des réactions d'oxydation ou de double décomposition. Seuls, jusqu'à présent, les composés du cobalt, du chrome et ceux qui sont susceptibles de libérer des halogènes ou des hydracides halogénés donnent des réactions nettement catalytiques. Les composés du manganèse, du nickel et du cuivre semblent donner des réactions de même nature, mais leurs vitesses très faibles rendent impossible leur étude par la méthode utilisée.

L'étude de l'action du cobalt montre la superposition de deux réactions complexes différentes, dont l'une prédomine au début et l'autre à la fin de la décomposition de l'échantillon.

Chapitre IV. — Nous avons étudié l'influence des halogènes sur le processus de décomposition du nitrate d'ammonium. Ces corps conduisent à une réaction différente de la décomposition du sel pur au cours de laquelle se dégagent de l'azote, de l'acide nitrique et de la vapeur d'eau, accompagnés d'acide chlorhydrique et de chlore. Cette réaction présente une période d'induction durant laquelle le mélange s'acidifie progressivement, tandis qu'il se forme de petites quantités de chlore libre. L'introduction d'acide nitrique dans le mélange provoque, immédiatement cette fois, la réaction, de même que l'injection d'acide chlorhydrique ou de chlore gazeux dans du nitrate d'ammonium pur. Ces trois corps jouent donc un rôle important dans le mécanisme de la réaction. Celui que nous proposons, quoique hypothétique, rend compte de tous ces phénomènes.

Chapitre V. — L'étude quantitative de l'action des composés du chrome sur la décomposition du nitrate d'ammonium a permis d'établir une expression de la vitesse de décomposition en fonction de la température et des masses de chrome et de nitrate d'ammonium en présence. La concordance, entre les résultats expérimentaux et calculés, que nous avons établie montre que cette expression peut être généralisée hors du domaine où, les mesures isothermes étant possibles, elle a pu être établie. L'analyse des produits de la réaction montre qu'elle conduit principalement à l'azote et à l'acide nitrique ; on trouve aussi des traces de divers oxydes d'azote. Quoique ce corps n'ait pu être mis en évidence, l'acide perchromique pourrait être un des intermédiaires du mécanisme de la réaction.

Cette étude avait commencé dans le but de résoudre certaines contradictions bibliographiques. Elle nous a conduit à étudier des réactions qui se sont trouvées jouer un rôle bien plus important, présenter une bien plus grande complexité que nous le prévoyions.

Aussi les conclusions de cette thèse s'appliquent-elles encore essentiellement à la décomposition du nitrate d'ammonium pur.

Pour les autres systèmes comportant du nitrate d'ammonium en mélange avec diverses impuretés, nos résultats, en ce qui concerne les mécanismes des décompositions catalytiques du nitrate d'ammonium, devront certainement être complétés par d'autres travaux.

Il apparaît cependant, dès à présent, que les deux principales réactions catalytiques étudiées par nous, soit avec les halogènes, soit avec le chrome, conduisent à une même réaction d'ensemble :

$$5NH_4NO_3 \rightarrow 2HNO_3 + 4N_2 + 9H_2O.$$

Il semble assez remarquable que cette réaction globale soit la même que celle déjà rencontrée par P. Montagne (58) dans la décomposition catalytique en présence de noir de platine des solutions aqueuses de nitrate d'ammonium.

Dans tous les cas l'action catalytique a pour résultat de faire évoluer le système de façon à assurer la diminution maximale possible ΔG de l'enthalpie libre, c'est-à-dire de conduire au système résultant le plus stable.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Acworth. — *J. Chem. Soc.*, 1875, **28**, 828.

(2) Andrieth (L. F.) et Schmidt (M. T.). — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1934, **20**, 221.

(3) Aranova (S. I.) et Lunskaya (Z. N.). — *J. Chem. Ind.*, Moscou, 1931, **8**, n° 18, 23.

(4) Bailey (W. A.). — *Rapport du Groupe Britannique de Travail sur le Nitrate d'Ammonium.* Londres, Home Office.

(5) Belyaev (A. F.) et Khariton (Y. B.). — *Compte Rendu Acad. Sci. U.R.S.S.*, 1945, **48**, 256-258.

(6) Berthelot (M.). — *C. R.*, 1876, **82**, 932; *Matières explosives d'après la thermochimie.* Paris, 1883.

(7) Blinov. — *J. Chem. Ind. U.R.S.S.*, 1937, **14**, 1151-1153.

(8) Boldyrev et Aleksemko. — *Zhur. Priklad. Khim.*, 1956, **29**, 1316.

(9) Böttger. — *J. Chem. Soc.*, 1879, **36**, 103.

(10) Braconier (F.-R.-F.) et Delsemme (H.). — *Explosifs*, 1952, n° 1, 34-36.

(11) Burns (J.), Scott (G.), Jones (G. W.) et Lewis (B.). — *U. S. Bureau of Mines, R. I.* n° 4 994, 1953.

(12) Castner (J. B.) et Kirst (W. E.). — Br. U. S. 2 111 276.

(13) Chamandarian (O.). — *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, fasc. 11-12, 975.
(14) Cochet-Muchy (B.) et Paris (R.-A.). — *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, **19**, 245.
(15) Cook (A. H.) et Talbot (E. L.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1951, **43**, n° 5, 1098-1102.
(16) Cook (M. A.), Mayfield (E. B.) et Partridge (W. S.). — *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 675.
(17) Cook (M. A.) et Taylor (Abegg.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1956, **48**, 1090.
(18) Davis (R. O. E.). — *U. S. Dept. Agr.*, 1945, C **719**.
(19) Davis (R. O. E.) et Hardesty (J. O.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1945, **37**, 59-63.
(20) Davis (R. O. E.) et Hardesty (J. O.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1946, **38**, 1298-1303.
(21) Davis (T. L.) et Abrams (A. J. J.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 1043.
(22) Deffet (L.). — *Explosifs*, 1952, n° 1, 27.
(23) Delsemme (H.). — *C. R.*, 1950, **230**, n° 21, 1858-1860.
(24) Duval (C.). — *Thermogravimetric Analysis*. Londres, 1954.
(25) Early et Lowry. — *J. Chem. Soc.*, 1919, **115**, 1387.
(26) Elliott (M. A.). — *U. S. Bureau of Mines, R. I.* n° 4 244, 1948.
(27) Feick (G.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5858-5860.
(28) Feick (G.) et Hainer (R. M.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5860-5863.
(29) Feick (G.) et Hainer (R. M.). — *Nature*, 1954, **173**, 1188.
(30) Findlay (A.) et Rojebourne (C.). — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1922, **41**, 58-59.
(31) Friedman (L.) et Bigeleisen (J.). — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, n° 10, 1325-1331.
(32) Gatehouse. — *J. Chem. Soc.*, 1877, **32**, 112.
(33) Gawthrop. — *Army Ordnance*, 1925, **6**, n° 31, 47-50.
(34) Gordon (S.) et Campbell (C.). — *Anal. Chem.*, 1955, **27**, 1102.
(35) Guichard (M.). — *C. R.*, 1942, **215**, 20.
(36) Guiochon (G.) et Jacque (L.). — *C. R.*, 1957, **244**, 771.
(37) Guiochon (G.) et Jacque (L.). — *C. R.*, 1957, **244**, 1927.
(38) Guiochon (G.) et Jacque (L.). — *C. R.*, 1957, **245**, 164.
(39) Haid (A.) et Koenen (H.). — *Sprengtechnick*, 1952, n°s 10-11, 196-198.
(40) Haid (A.) et Koenen (H.). — *Chemiken Zeitung*, 1952, **76**, 471-475.
(41) Hainer (R. M.). — *Chem. and Eng. News*, 1954, 3956.
(42) Herquet (M. L. H.). — *Explosifs*, 1952, n° 1, 29-33.
(43) Herquet (M. L. H.). — Communication au 21e Congrès de Chimie Industrielle. Numéro spécial, 76.
(44) Jones (E.). — *Army Ordnance*, 1924, **5**, n° 27, 559-602.
(45) Jones (E.) et Kerr (F.). — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1949, **68**, 31.
(46) Kaiser (R.). — *Angewandte Chemie*, 1935, **48**, 149.
(47) Keenan (A. G.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1379-1380.
(48) Kintz (G. M.), Jones (G. W.) et Carpenter (C. B.). — *U. S. Bureau of Mines, R. I.* n° 4 245, 1948.

(49) Klein (B.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1474.
(50) Klevk (V. A.) et Kaskina (Y. D.). — *J. Chem. Ind.*, Moscou, 1938, **13**, 408.
(51) Kretzchmar (W.). — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1934, **219**, 17.
(52) Kummer (J. T.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2559.
(53) Kurchatov. — *Annuaire Fac. Sci. Phys. Math.*, Sofia, Chimie, 1952, **47**, 125 et 143.
(54) Kurtepov (M. M.) et Akinov (G. V.). — *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1952, **87**, 93.
(55) Laffitte (P.). — *Orient. Tech. Fr.*, **2**, 1947, 53-54.
(56) Laffitte (P.) et Parisot. — *C. R.*, 1935, **203**, 15.
(57) Millican (I. L.), Joseph (A. F.) et Lowry (T. M.). — *J. Chem. Soc.*, 1922, **121**, 959.
(58) Montagne (P.). — *C. R.*, 1945, **221**, 663.
(59) Nivet. — *J. Chem. Soc.*, 1880, **38**, 700.
(60) Parry et Cornings. — *Ind. Eng. Chem.*, 1950, **42**, 557-560.
(61) Pascal. — *Nouveau Traité de Chimie Minérale*. Paris, 1956, **10**.
(62) Pernan et Saunders. — *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 841.
(63) Pickring. — *Chem. News*, **38**, 267.
(64) Robertson (A. J. B.). — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1948, **67**, 221.
(65) Saunders (H. L.). — *J. Chem. Soc.*, 1922, **121**, 698.
(66) Scott (G. S.) et Grant (R. L.). — *U. S. Bureau of Mines, I. C.* n° 7 463, 1948.
(67) Scott (W. W.) et Leech (W. D.). — *Ind. Eng. Chem.*, 1927, **19**, 170.
(68) Shah (M. S.) et Oza (T. M.). — *J. Chem. Soc.*, 1932, 725.
(69) Sherrick (J. L.). — *Army Ordnance*, 1924, **4**, n° 22, 237-241.
(70) Sherrick (J. L.). — *Army Ordnance*, 1924, **4**, n° 23, 329-333.
(71) Sherrick (J. L.). — *Army Ordnance*, 1924, **4**, 394-400.
(72) Shevchenko et Avilova. — *Zavodskaya Lab.*, 1955, **21**, 462.
(73) Shidlovskij (A. A.). — Trudy Moskov Khim. Teckhnol. Inst. im *D. I. Mendeleeva*, 1956.
(74) Sisler (J.) et Jirik (F.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1344.
(75) Spindler (H.). — *Industrie Chimique*, 1947, 167.
(76) Taylor (J.). — Br. U. S. 2 159 234, 1923.
(77) Taylor (J.). — *Ind. Chem.*, 1948, **24**, 289.
(78) Taylor (J.) et Sillito (G. P.). — *On combustion flame and explosion phenomena*. Univ. of Wisconsin Madison, 3e Symposium, 1947, 572.
(79) Taylor (J.) et Whetstone (J.). — Br. U. S. 2 434 872.
(80) Toschiaki Shirai et Toshio Ishibashi. — *Sci. Papers Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo*, 1956, **6**, 45-48.
(81) Torsnev (N. S.). — *J. Chem. Ind.*, Moscou, 1936, **13**, 102.
(82) Tramm (H.) et Velde (H.). — *Angewandte Chemie*, 1934, **47**, 782.
(83) Veley. — *J. Chem. Soc.*, 1883, **43**, 370.
(84) Vogt (M. J.). — *Anal. Chem.*, 1949, **21**, 683.

(85) Whetstone (J.) et Holmes (A. W.). — *Ind. Chem.*, 1947, **23**, 717.
(86) Whetstone (J.) et Taylor (J.). — Br. U. S. 2 455 205.
(87) Wood (B. J.) et Wise (H.). — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 693.
(88) Anonyme. — *Génie Civil*, 1947, **74**, 458-459.
(89) Anonyme. — *Underwriters Laboratories Inc. Bull. of Research*, 1947, n° 39.
(90) Anonyme. — *Chem. Eng. News*, 1947, **25**, 2143.
(91) *Rapport du Groupe de Travail Britannique du Nitrate d'Ammonium.* Londres, Home Office, 1951.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant* : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3379, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4050. — 2-1960.

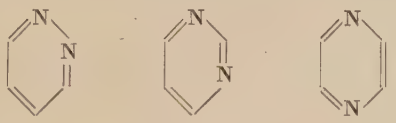
CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS DES DIAZINES (*)

Par Max ROBBA

INTRODUCTION

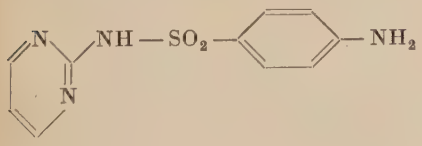
La présence de noyaux diaziniques dans des édifices chimiques naturels aussi divers que les alcaloïdes du groupe de la purine, les nucléoprotéides, les ptérines ou encore des vitamines comme la thiamine ou la riboflavine explique l'ampleur de recherches portant non seulement sur leur biogénèse et leurs fonctions biochimiques, mais aussi sur les possibilités de leur application dans le domaine chimiothérapeutique.

A cet égard, l'orthodiazine ou pyridazine (I) et la paradiazine ou pyrazine (III) ont fait pendant longtemps figure de parents pauvres, les efforts des chercheurs se concentrant sur la métadiazine ou pyrimidine (II) :

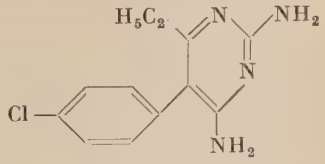


I II III

Ils ont abouti à la découverte des sulfapyrimidines (IV) (adiazine, sumédine) et, à la suite des travaux de l'école anglaise de Curd et Rose (1), à celle des antimalariques dont un des représentants le plus connu est la diamino-2,4 (chloro-4′ phényl)-5 éthyl-6 pyrimidine ou pyriméthamine (V) :



IV

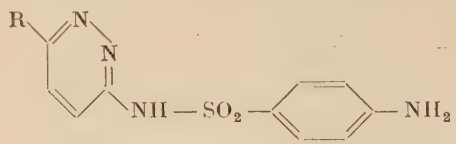


V

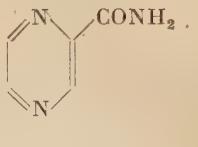
(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.

(1) F. H. S. Curd et E. L. Rose, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1946, 343 et 362.

Cependant, les recherches sur la pyridazine et la pyrazine se sont développées récemment : les sulfanilamido-3 pyridazines (VI) sont venues s'ajouter à la liste déjà longue des sulfamides et la carboxamido-2 pyrazine ou pyrazinamide (VII), dont l'association avec l'isoniazide s'est révélée extrêmement efficace en clinique humaine, est venue enrichir la chimiothérapie de la tuberculose :



VI



VII

Dans ce domaine, auquel il nous a été proposé d'apporter une modeste contribution, on sait que l'apparition des résistances aux médicaments oblige le chimiothérapeute à renouveler constamment son arsenal.

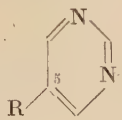
Il nous a semblé intéressant, en vue d'une étude de l'activité antituberculeuse, de fixer sur toutes les positions des noyaux diaziniques différentes fonctions (amide, amidine, amidoxime, cétone, thioamide et tétrazole) et cela en raison de la communauté d'activité de certaines d'entre elles avec celles des diazines. Notre travail a été limité aux dérivés monosubstitués des diazines et nous avons réalisé la synthèse des six séries d'isomères théoriquement possibles : isomères en -3 (VIII) et -4 (IX) pour la pyridazine, isomères en -2 (X), en -4 (XI) et en -5 (XII) pour la pyrimidine et un seul isomère pour la pyrazine (XIII) :

VIII

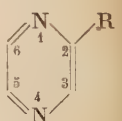
IX

X

XI



XII



XIII

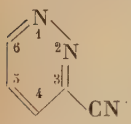
Des six nitriles diaziniques, choisis comme matières premières, cinq ont été préparés pour la première fois et par des méthodes fort longues et délicates ; la mise au point des synthèses de ces nitriles fera l'objet d'une première partie.

Dans une seconde partie, prendra place une étude systématique de l'action sur les nitriles diaziniques de réactifs nucléophiles : hydrogène sulfuré, hydroxylamine, acide azothydrique, organomagnésiens, ou électrophiles : acide chlorhydrique en présence d'alcools et chlorure d'aluminium en présence d'amines aromatiques, arylaliphatiques et hétérocycliques.

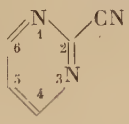
PREMIÈRE PARTIE

SYNTHÈSE DES NITRILES DES DIAZINES

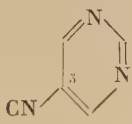
Nos recherches préparatives se limitant aux dérivés monosubstitués des diazines, six nitriles étaient possibles théoriquement et nous en avons réalisé la synthèse, parfois par deux méthodes différentes. A notre connaissance, un seul de ces nitriles était décrit au début de ce travail, la cyano-2 pyrazine (LXX), mais, aucun détail ne figurant dans la littérature chimique, nous avons dû effectuer la mise au point de sa préparation. Les cinq autres nitriles non connus jusqu'ici, les cyano-3 et -4 pyridazines (VII et XIX) et les cyano 2, -4 et -5 pyrimidines (XXXVIII, LIII et LVIII) ont été synthétisés par une méthode identique, à savoir la déshydratation des amides correspondants par l'oxychlorure de phosphore. La cyano-3 pyridazine a été également produite par substitution nucléophile de la bromo-3 pyridazine et la cyano-2 pyrimidine-3 par substitution nucléophile de l'acide pyrimidine-sulfonique-2 :

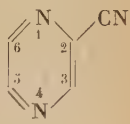

VII

XIX


XXXVIII

LIII


LVIII


LXX

Les voies d'accès à ces nitriles se sont révélées longues et laborieuses, quelques-unes ne comportant pas moins de neuf ou dix stades ; la mise au point en a été délicate en raison du manque de données figurant dans les articles originaux et des modifications ont dû souvent être apportées aux divers stades. De plus, de nombreux dérivés devant faire l'objet d'une étude bactériologique nous avons été contraints de fabriquer les matières premières en quantités importantes et, par suite, de multiplier certaines opérations.

Les synthèses des nitriles de la pyridazine, de la pyrimidine et de la pyrazine seront passées successivement en revue.

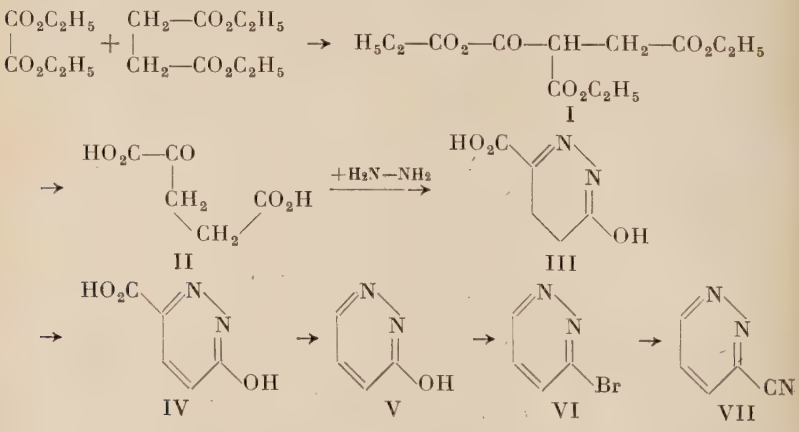
I. — Nitriles de la pyridazine.

I. **Préparation de la cyano-3 pyridazine.** — La synthèse de ce nitrile a été réalisée de deux manières différentes :

A) par substitution nucléophile de l'atome de brome de la bromo-3 pyridazine par un groupement nitrile ;

B) par déshydratation de la carboxamido-3 pyridazine.

Méthode A : à partir de la bromo-3 pyridazine. — La bromo-3 pyridazine (VI), décrite par Grundmann [2], est synthétisée en quatre stades à partir de l'acide α-cétoglutarique (II) ; plusieurs méthodes, identiques à quelques détails près, permettent de préparer ce dernier [3] [4] [5] [6] [7]. Celle de Clutterbuck [4], qui a été retenue, consiste à condenser l'oxalate d'éthyle avec le succinate d'éthyle à froid en présence d'éthylate de potassium ; l'ester oxalosuccinique (I) obtenu, est saponifié et partiellement décarboxylé en acide α-cétoglutarique (II) par action de l'acide chlorhydrique à chaud ; le rendement global de ces deux étapes a été amélioré jusqu'à devenir pratiquement quantitatif. La méthode de Gabriel [3], modifiée par Evans et Wiselogle [8], permet ensuite d'atteindre l'hydroxy-3 pyridazine (V) en trois étapes : l'hydrazine, condensée avec l'acide α-cétoglutarique (II) produit l'hydroxy-3 carboxy-6 dihydro-4,5 pyridazine (III) ; une légère modification du mode opératoire nous a permis d'atteindre un rendement de 81 p. 100 alors que les auteurs n'indiquent que 50 p. 100. L'hydroxy-3 carboxy-6 dihydro-4,5 pyridazine (III) est déshydrogénée par le brome en hydroxy-3 carboxy-6 pyridazine (IV) et celle-ci est décarboxylée en hydroxy-3 pyridazine par chauffage. Cette méthode d'obtention de l'hydroxy-3 pyridazine nous a paru préférable à celle de Carrière [9], qui part de l'ester éthylique de l'acide-aldéhyde succinique, ainsi qu'à celle de Bistrzycki et Simonis [10] à partir du furfural : les rendements sont en effet bien supérieurs et les matières premières plus accessibles. Enfin l'hydroxy-3 pyridazine est transformée en bromo-3 pyridazine (VI) par fusion avec de l'oxybromure de phosphore, selon la technique de Grundmann [2] :



[2] C. Grundmann, *Berichte*, 1948, **81**, 1.
[3] S. Gabriel, *Berichte*, 1909, **42**, 654.
[4] P. W. Clutterbuck, *Biochem. Journ.*, **21**, 519.

Voir suite des notes page 355.

Les premiers essais de synthèse de la cyano-3 pyridazine (VII) ont été effectués en pratiquant des chauffages à reflux prolongés de la bromo-3 pyridazine avec le cyanure de potassium en milieu alcoolique ; ils n'ont donné aucun résultat. La substitution nucléophile d'un halogène aromatique par un groupe nitrile n'étant aisément réalisable que par l'emploi du cyanure cuivreux, selon Rosenmund et von Braun ([11]) ([12]), nous avons utilisé ce réactif, sans solvant, en appliquant la technique de ces auteurs ainsi que celle de Kœlsch et Whitney ([13]) ([14]) qui n'en est qu'une modification. Comme la réaction est autocatalytique et que sa période d'induction peut être supprimée par addition d'un nitrile aromatique, nous avons opéré en présence de quelques gouttes de benzonitrile ainsi que de sulfate de cuivre anhydre qui exerce également un effet favorable. La cyano-3 pyridazine a pu être ainsi obtenue dans quelques cas avec de faibles rendements mais les conditions de la réaction n'ont pu être fixées rigoureusement de façon à la rendre reproductible, la bromo-3 pyridazine se décomposant le plus souvent brutalement au cours de l'opération. L'action du cyanure cuivreux au sein d'un solvant basique tel que la pyridine, ou neutre, comme le toluène, s'est révélée également infructueuse. Il semble que ces échecs doivent être imputés à la trop faible stabilité de l'hétérocycle bromé.

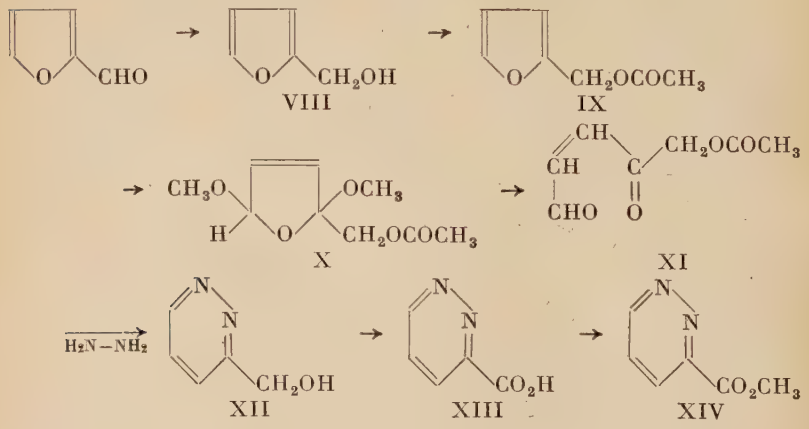
Cette instabilité nous a incité à essayer de préparer ce nitrile par la méthode de Grignard, à savoir par action du chlorure de cyanogène ([15]) ou du cyanogène ([16]) ([17]) sur le dérivé magnésien de la bromo-3 pyridazine. Malheureusement, toutes les tentatives d'obtention de ce magnésien ont échoué : aussi bien la méthode classique que les méthodes avec le magnésium activé par l'iode selon Gilman et Kirby ([18]) ou par entraînement avec le bromure d'éthyle suivant le procédé décrit par Grignard ([19]), ou encore la technique de Tsatsas ([20]) où la substitution de l'oxyde de butyle à l'éther éthylique permet d'opérer à une température plus élevée favorisant la formation du magnésien.

([5]) W. Wislicenus, *Berichte*, 1889, **22**, 885.
([6]) E. E. Blaise et H. Gault, *Bull. Soc. Chim.*, 1911 [4], **9**, 451.
([7]) E. E. Blaise et H. Gault, *C. R.*, 1908, **147**, 198.
([8]) R. C. Evans et F. Wiselogle, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 60.
([9]) E. Carrière, *Ann. Chim.*, 1922 [9], **17**, 70.
([10]) A. Bistrzycki et H. Simonis, *Berichte*, 1899, **32**, 534.
([11]) K. W. Rosenmund et E. Struck, *Berichte*, 1919, **52**, 1749 et D. R. P. 327 049, 1914.
([12]) J. von Braun et G. Manz, *Annalen*, 1931, **488**, 111.
([13]) C. F. Koelsch, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1328.
([14]) C. F. Koelsch et A. G. Whitney, *Journ. Org. Chem.*, 1941, **6**, 795.
([15]) V. Grignard, *C. R.*, 1911, **152**, 388.
([16]) V. Grignard et E. Bellet, *C. R.*, 1912, **155**, 44.
([17]) V. Grignard, E. Bellet et Ch. Courtot, *Annales de Chimie*, 1915, **4**, 28.
([18]) H. Gilman et R. H. Kirby, *Rec. trav. chim.*, 1935, **54**, 577.
([19]) V. Grignard, *C. R.*, 1934, **198**, 625, 665 et 2217.
([20]) G. Tsatsas, *Thèse Pharmacie*, 1946, p. 27.

Finalement, cette voie d'accès au nitrile a été abandonnée, la méthode B à partir de la carboxamido-3 pyridazine s'étant montrée plus satisfaisante.

Méthode B : à partir de la carboxamido-3 pyridazine. — Le nitrile est préparé par déshydratation de l'amide correspondant au moyen de l'oxychlorure de phosphore, avec un rendement de l'ordre de 70 p. 100. La carboxamido-3 pyridazine (XV) a été décrite par Leanza, Becker et Rogers ([21]) et nous en avons réalisé la synthèse à partir du furfural en huit stades dont certains ont été modifiés.

Le furfural est réduit en alcool furfurylique (VIII) par une réaction de Cannizzaro ([22]) ; l'alcool est estérifié en acétate de furfuryle (IX) au moyen de l'anhydride acétique ([23]). Par action du brome en solution méthanolique à basse température, l'acétate de furfuryle est transformé en acétate de diméthoxy-2,5 dihydro-2,5 furfuryle (X). Ce diacétal cyclique est hydrolysé à l'aide de l'acide sulfurique dilué en acétoxy-5 pentène-2 one-4 al-1 (XI), intermédiaire qui n'est pas isolé mais condensé, dès sa formation, avec l'hydrazine en hydroxyméthyl-3 pyridazine (XII) selon la méthode de Klauson-Kaas et Limborg ([24]) ([25]). L'existence de l'ester-aldéhyde-cétone (XI) est prouvée, non seulement par sa cyclisation en pyridazine, mais également par la formation d'une monosemicarbazone ([24]) :



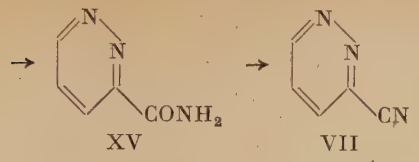
([21]) W. J. Leanza, M. J. Becker et E. F. Rogers, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 4086.

([22]) *Synthèses organiques*, Vol. collectif I, p. 41.

([23]) *Synthèses organiques*, Vol. collectif I, p. 4.

([24]) N. Clauson-Kaas et F. Limborg, *Acta Chemica Scandinavica*, 1947, **1**, 619.

([25]) N. Clauson-Kaas, *Kongelige danske videnskabernes selkstab Det mat. phys.*, 1947, **22**, 6.



XV VII

Au cours de la cyclisation, les auteurs isolent, à côté de l'hydroxyméthyl-3 pyridazine (XII), un corps hygroscopique qu'ils n'ont pas étudié et que nous avons identifié : il s'agit de l'hydrazide de l'acide acétique $CH_3 — CO — NH — NH_2$, formé par action de l'hydrazine en excès sur l'acétoxy-5 pentène-2 one-4 al-1 ou sur l'ester acétique de l'hydroxyméthyl-3 pyridazine. Cet hydrazide est hygroscopique et nous l'avons condensé avec l'acétone en hydrazone :

$$CH_3 — CO — NH — N = C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

qui n'abaisse pas le point de fusion de l'acétylhydrazone de l'acétone synthétisée de manière univoque selon Curtius et Hofmann ([26]), par condensation de l'acétone avec l'hydrazide de l'acide acétique obtenu à partir de l'acétate d'éthyle et de l'hydrazine.

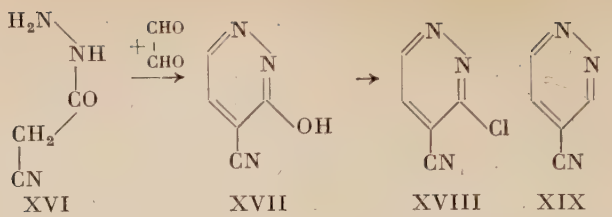
L'hydroxyméthyl-3 pyridazine est oxydée en carboxy-3 pyridazine (XIII) par le permanganate de potassium en solution aqueuse neutre ([21]). A l'ester éthylique préparé par Leanza, Becker et Rogers ([21]), nous avons préféré l'ester méthylique (XIV) obtenu avec un rendement quantitatif à l'aide d'une solution éthérée de diazométhane. La carbométhoxy-3 pyridazine (XIV) est enfin amidifiée par l'ammoniac anhydre dans le méthanol absolu en carboxamido-3 pyridazine (XV) qui est ensuite déshydratée en cyano-3 pyridazine (VII) par l'oxychlorure de phosphore dilué dans le toluène.

Le rendement global en cyano-3 pyridazine, calculé à partir du furfural, est de 5 p. 100.

II. **Préparation de la cyano-4 pyridazine.** — A. Essai à partir d la chloro-3 cyano-4 pyridazine. — Une première voie d'accès, qui aurait présenté l'avantage d'être rapide tout en utilisant des matières premières simples, n'a pas donné de résultats.

L'hydrazide de l'acide cyanacétique (XVI), obtenu d'après von Rothenburg ([27]), est condensé dans l'éthanol à 50° avec le glyoxal pris, sous forme de sa combinaison bisulfitique, en hydroxy-3 cyano-4 pyridazine (XVII) suivant la technique de Schmidt et Druey ([28]).

([26]) T. Curtius et T. S. Hofmann, *Journ. prakt. Chemie*, 1895 [2], **53**, 544.
([27]) R. von Rothenburg, *Berichte*, 1894, **27**, 687.
([28]) P. Schmidt et J. Druey, *Helv. Chim. Acta*, 1954, **37**, 134.

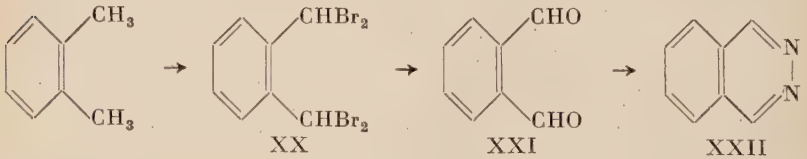


XVI XVII XVIII XIX

La chloro-3 cyano-4 pyridazine (XVIII) a pu être préparée par chauffage de l'hydroxy-3 cyano-4 pyridazine (XVII) dans l'oxychlorure de phosphore, mais elle s'est révélée très instable : sa décomposition est très rapide et elle n'a pu être analysée ; les tentatives de déshalogénation, effectuées sur ce dérivé instable ont échoué et cette méthode a dû être abandonnée au profit d'une autre, plus longue, mais plus fructueuse.

B. **A partir de la carboxamido-4 pyridazine.** — Dans cette seconde méthode, la cyano-4 pyridazine est obtenue de manière analogue à la cyano-3 pyridazine, par déshydratation de l'amide correspondant.

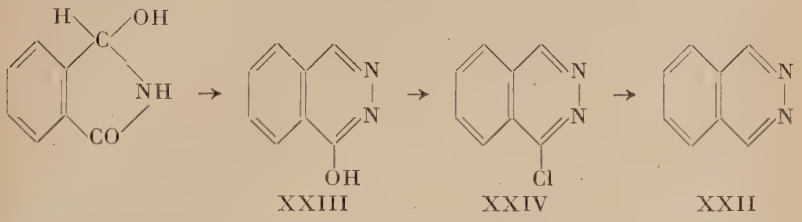
Le produit de départ est constitué par l'orthoxylène qui est transformé en α,α,α′,α′-tétrabromo-xylène (XX) par action du brome entre 120° et 175° sous irradiation aux rayons ultra-violets ([29]) ([30]). Le dérivé bromé est hydrolysé en aldéhyde orthophtalique (XXI), intermédiaire qui, traité par l'hydrazine, conduit à un benzologue de la pyridazine, la phtalazine (XXII) obtenue par Gabriel et Muller ([31]). Ces auteurs réalisent l'hydrolyse du dérivé tétrabromé par ébullition dans l'eau et n'isolent pas l'aldéhyde orthophtalique ; en opérant dans les mêmes conditions, il ne nous a pas été possible, quel que soit le temps de chauffage (8 à 50 heures) de parvenir aux rendements indiqués. Aussi cette hydrolyse a-t-elle été effectuée dans de meilleures conditions au moyen d'une solution hydro-alcoolique d'oxalate de potassium ([30]). Cette technique permet d'éviter en particulier la manipulation de quantités très importantes d'eau :



XX XXI XXII

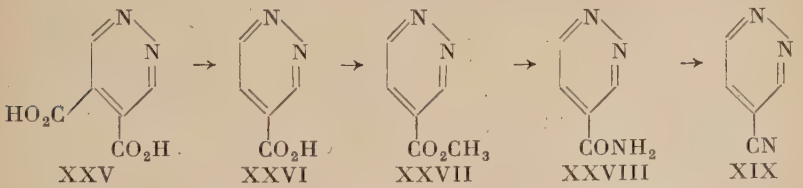
([29]) J. Thiele et O. Gunther, *Annalen*, 1906, **347**, 107.
([30]) *Organic Syntheses*, **34**, p. 82.
([31]) S. Gabriel et F. Muller, *Berichte*, 1893, **26**, 521.

Une autre méthode de préparation de la phtalazine (XXII), initialement essayée, s'est révélée moins pratique : l'hydroxy-4 phtalazine (XXIII), obtenue selon Dunet et Willemart ([32]) par condensation de l'hydrazine avec l'hydroxyphtalimidine, est transformée par la méthode de Gabriel et Neumann ([33]) en chloro-4 phtalazine (XXIV) qui est déshalogénée en phtalazine (XXII) selon Gabriel et Eschenbach ([34]).



XXIII XXIV XXII

L'oxydation de la phtalazine par le permanganate de potassium en solution alcaline, effectuée selon Gabriel ([35]), conduit à la dicarboxy-4,5 pyridazine (XXV) qui est ensuite décarboxylée partiellement par chauffage de sa solution aqueuse à 200° en autoclave ([21]) en carboxy-4 pyridazine (XXVI). A l'ester éthylique déjà connu ([21]), mais préparé avec un rendement médiocre, nous avons préféré l'ester méthylique (XXVII) obtenu quantitativement par action d'une solution éthérée de diazométhane. De même que pour la cyano-3 pyridazine, l'ester méthylique est amidifié en carboxamido-4 pyridazine (XXVIII) et celle-ci est déshydratée par l'oxychlorure de phosphore, en cyano-4 pyridazine (XIX).



XXV XXVI XXVII XXVIII XIX

Le nitrile est ainsi préparé en huit stades avec un rendement global de 5,4 p. 100, calculé à partir de l'orthoxylène.

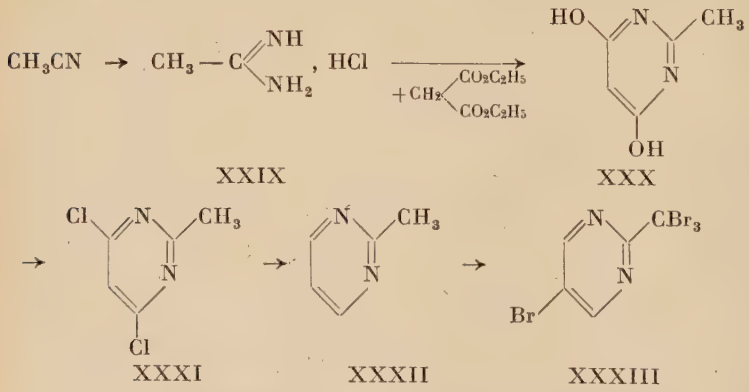
II. — Nitriles de la pyrimidine.

1. **Préparation de la cyano-2 pyrimidine.** — Pour accéder à ce nitrile, nous avons songé initialement à procéder par déshydratation de l'amide, méthode qui nous avait donné des résultats satisfaisants dans

([32]) A. Dunet et A. Willemart, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1948, **15**, 1081.
([33]) S. Gabriel et A. Neumann, *Berichte*, 1893, **26**, 521.
([34]) S. Gabriel et G. Eschenbach, *Berichte*, 1897, **30**, 3022.
([35]) S. Gabriel, *Berichte*, 1903, **36**, 3376.

les autres séries de cyanodiazines. La déshydratation de la carboxamido-2 pyrimidine en cyano-2 pyrimidine a pu être effectuée au moyen de l'oxychlorure de phosphore, mais la voie d'accès à l'amide lui-même s'est révélée extrêmement longue et pénible : elle ne comporte pas moins de neuf stades dont plusieurs avec des rendements peu élevés. Aussi, pour la préparation de quantités plus importantes de cyano-2 pyrimidine, avons-nous préféré utiliser comme matière première la chloro-2 pyrimidine qui permet d'atteindre le nitrile plus rapidement, en cinq étapes.

Méthode A. — Par déshydratation de la carboxamido-2 pyrimidine. — La carboxamido-2 pyrimidine (XXXVII) est obtenue en neuf stades à partir de l'acétonitrile ; ce dernier est transformé en chlorhydrate d'acétamidine (XXIX) par la méthode de Pinner ([36]), seule méthode de préparation pratique. L'amidine est condensée avec le malonate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium en méthyl-2 dihydroxy-4,6 pyrimidine (XXX) selon Henze, Clegg et Smart ([37]). Ce dérivé est halogéné en méthyl-2 dichloro-4,6 pyrimidine (XXXI) par action de l'oxychlorure de phosphore ([37]) ([38]). La déshalogénation catalytique, en présence de palladium sur charbon et sous pression d'hydrogène, de cette dichloropyrimidine, effectuée selon Smith et Christensen ([39]) fournit la méthyl-2 pyrimidine (XXXII). Gabriel ([40]) avait déjà préparé ce dérivé par déshalogénation de la méthyl-2 chloro-4 pyrimidine à l'aide du zinc en poudre, mais avec des rendements très inférieurs :



XXIX XXX

XXXI XXXII XXXIII

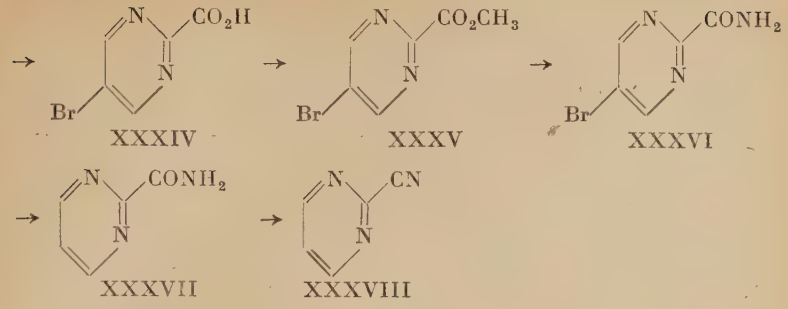
([36]) *Synthèses organiques*, Volume coll. I, p. 204.

([37]) H. R. Henze, W. G. Clegg et C. W. Smart, *Journ. Org. Chem.*, 1952, **17**, 1320.

([38]) J. Baddiley, B. Lythgoe, D. McNeil et A. R. Todd, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1943, 385.

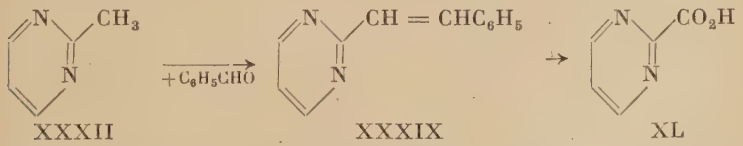
([39]) V. H. Smith et B. F. Christensen, *Journ. Org. Chem.*, 1955, **20**, 829.

([40]) S. Gabriel, *Berichte*, 1904, **37**, 3638.

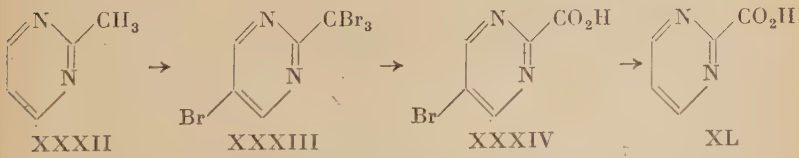


Contrairement à ce qui se passe pour la méthyl-4 pyrimidine qu'une oxydation permanganique transforme en carboxy-4 pyrimidine, la carboxy-2 pyrimidine (XL) ne peut être obtenue directement par oxydation de la méthyl-2 pyrimidine (XXXII) mais à l'aide de deux méthodes dont les auteurs n'ont donné que le schéma, sans aucun détail ni indication de mode opératoire ou de rendement :

1° selon Holland ([41]), la méthyl 2 pyrimidine est condensée avec le benzaldéhyde en styryl-2 pyrimidine (XXXIX) qui est oxydée en carboxy-2 pyrimidine (XL) par le permanganate de potassium en solution hydropyridinique :



2° selon Holland et Slack ([42]), la méthyl-2 pyrimidine est halogénée en tribromométhyl-2 bromo-5 pyrimidine (XXXIII) qui est hydrolysée en carboxy-2 bromo-5 pyrimidine (XXXIV) et cette dernière est débromée catalytiquement en carboxy-2 pyrimidine (XL) :



Nous n'avons pu reproduire la synthèse de la styryl-2 pyrimidine bien qu'ayant appliqué à la méthyl-2 pyrimidine les méthodes utilisées

([41]) A. Holland, *Chemistry and Industry*, 1954, 786.
([42]) A. Holland et R. Slack, *Chemistry and Industry*, 1954, 1203.

par Gabriel ([43]) dans la préparation des styryl-4 pyrimidines et par Ross ([44]) ([45]) dans celle des styryl-4 uraciles, à savoir la condensation du benzaldéhyde par chauffage en tube scellé dans diverses conditions en présence de chlorure de zine ou d'autres catalyseurs. Nous avons été plus heureux avec la deuxième méthode qui nous a permis d'aboutir à la carboxamido-2 pyrimidine.

Le méthyl-2 pyrimidine (XXXII) est bromée dans l'acide acétique et en présence d'acétate de sodium, en tribromo méthyl-2 bromo-5 pyrimidine (XXXIII) qui est hydrolysée par le nitrate d'argent dans l'acide acétique dilué, en carboxy-2 bromo-5 pyrimidine (XXXIV) selon une technique déjà utilisée par Hammick dans les séries de la pyridine et de la quinoléine ([46]) ([47]) ([48]) ([49]). Holland et Slack ([42]) débroment catalytiquement ce dérivé en carboxy-2 pyrimidine (XL) ; le but de notre synthèse n'étant pas l'acide lui-même mais son amide, nous avons préféré attendre d'avoir substitué celui-ci à celui-là, par l'intermédiaire de l'ester méthylique, pour éliminer le brome. La carboxy-2 bromo-5 pyrimidine (XXXIV) est donc estérifiée en carbométhoxy-5 bromo-4 pyridine (XXXV) par le diazométhane ; l'ammoniac anhydre permet de passer à la carboxamido-2 bromo-5 pyrimidine (XXXVI). Cette dernière est débromée sous pression d'hydrogène et en présence de nickel Raney, en carboxamido-2 pyrimidine (XXXVII). Enfin l'amide est déshydraté en cyano-2 pyrimidine (XXXVIII) à l'aide de l'oxychlorure de phosphore.

Par cette méthode, le nitrile est obtenu en dix étapes avec un rendement global de 3 p. 100.

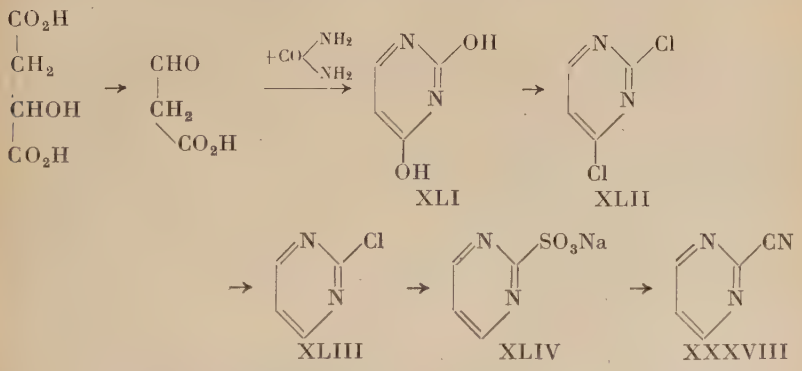
Méthode B. — A partir de la chloro-2 pyrimidine. — Parmi les quelques procédés de préparation de la chloro-2 pyrimidine (XLIII), à savoir la diazotation de l'amino-2 pyrimidine ([50]) ([51]) ([52]), l'halogénation de l'hydroxy-2 pyrimidine ([53]) ([54]) ou la déshalogénation partielle de la

---

([43]) S. Gabriel et J. Colman, *Berichte*, 1903, **36**, 3379.
([44]) W. C. J. Ross, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1948, 1128.
([45]) D. M. Brown et W. C. J. Ross, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1948, 1715.
([46]) B. R. Brown, D. U. Hammick et B. H. Thewlis, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1951, 1145.
([47]) D. U. Hammick, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1926, 1302.
([48]) D. U. Hammick, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1923, 2882.
([49]) P. Dyson et D. U. Hammick, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1939, 781.
([50]) N. Sperber, D. Papa, E. Schwenk, M. Sherlock et R. Fricano, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5732.
([51]) C. G. Overberger et I. C. Kogon, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1066.
([52]) K. L. Howard, U. S. P. 2 477 409, 26 juillet 1949.
([53]) T. Matsukawa et B. Ohta, *Journ. Pharm. Soc. Japan*, 1949, **69**, 489.
([54]) J. W. Copenhaver et R. F. Kleinschmidt, Brit. 663 302, 19 décembre 1951.

dichloro-2,4 pyrimidine (XLVIII) ([55]) ([56]), ce dernier s'est montré le plus facile à mettre en œuvre et a été adopté.

La chloro-2 pyrimidine (XLIII) est atteinte en trois stades à partir de l'acide malique ; en effet, celui-ci, condensé avec l'urée selon Davidson et Baudisch ([57]) dans l'oléum à 15 p. 100, conduit à l'uracile (XLI) qui est halogéné en dichloro-2,4 pyrimidine (XLII) ([55]) ([56]) ([58]) ([59]). Deux techniques différentes de chloruration ont été décrites et toutes deux ont été étudiées : selon Matsukawa et Ohta ([55]), la dichloro-2,4 pyrimidine est préparée par fusion de l'uracile avec un mélange d'oxychlorure et de pentachlorure de phosphore, tandis que, dans le procédé de Boarland et Mac Omie ([56]), la diméthylamine catalyse l'action chlorurante de l'oxychlorure de phosphore employé seul. La première méthode donne des rendements supérieurs (70 p. 100 au lieu de 57 p. 100) :



Chacune des deux techniques proposées par ces auteurs pour la déshalogénation partielle de la dichloro-2,4 pyrimidine en chloro-2 pyrimidine au moyen de la poudre de zinc ont été essayées ; le rendement est de 68 p. 100 pour la méthode des auteurs japonais, au lieu de 30 p. 100.

Plusieurs tentatives de transformation directe de la chloro-2 pyrimidine en cyano-2 pyrimidine (XXXVIII) par action du cyanure cuivreux suivant la technique de Rosenmund et von Braun ([11]) ([12]), au sein d'un solvant ou à sec, ont échoué ; ainsi, la fusion du mélange de cyanure cuivreux et de chloro-2 pyrimidine à 190°, suivie d'une distillation ne produit qu'une fraction de la chloro-2 pyrimidine inchangée, le reste

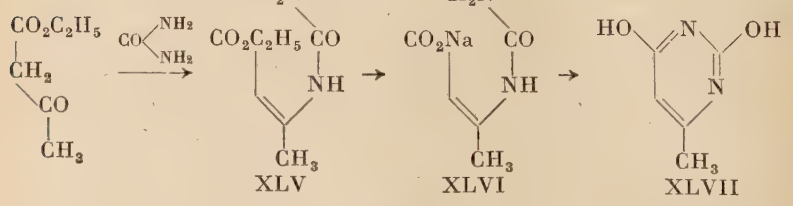
([55]) T. Matsukawa et B. Ohta, *Journ. Pharm. Soc. Japan*, 1950, **70**, 134.
([56]) M. P. V. Boarland et J. F. W. McOmie, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1951, 1218.
([57]) D. Davidson et O. Baudish, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 2382.
([58]) S. Gabriel, *Berichte*, 1903, **36**, 3383.
([59]) G. E. Hilbert et T. B. Johnson, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 1152.

se décomposant. Des ébullitions à reflux de durée variable de ces mêmes réactifs dans la pyridine anhydre n'ont pas permis non plus d'obtenir la cyano-2 pyrimidine attendue.

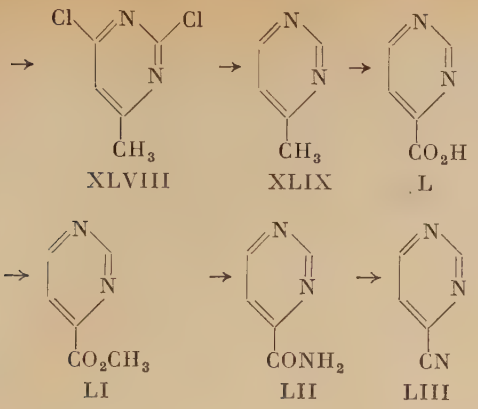
La solution de ce problème nous a été finalement apportée par Ochiai et Yamanaka ([60]) : une ébullition à reflux de la chloro-2 pyrimidine dans une solution aqueuse de sulfite de sodium aboutit au remplacement de l'halogène par un groupement sulfonique pour former le pyrimidine-sulfonate de sodium-2 (XLIV) ; la substitution nucléophile du groupement fonctionnel sulfonique par le groupement cyané est réalisée par pyrolyse, entre 250° et 300°, d'un mélange de cyanure de potassium et de dérivé sulfoné, accompagnée d'une distillation sous pression réduite.

La cyano-2 pyrimidine est obtenue en cinq étapes avec un rendement global de 5,4 p. 100.

II. **Préparation de la cyano-4 pyrimidine.** — La voie d'accès à ce nitrile peut se schématiser de la manière suivante : les matières premières constituées par l'urée et l'acétylacétate d'éthyle sont condensées en méthyl-4 uracile (XLVII) suivant la technique de Donleavy et Kise ([61]), avec formation intermédiaire de β-uramino-crotonate d'éthyle (XLV) et de β-uramino-crotonate de sodium (XLVI). Le passage du méthyl-4 uracile (XLVII) à la carboxy-4 pyrimidine (L) s'effectue en trois stades par la méthode de Gabriel et Colman ([62]) : halogénation du méthyl-4 uracile en méthyl-4 dichloro-2,6 pyrimidine (XLVIII) par l'oxychlorure de phosphore, réduction du dérivé dichloré en méthyl-4 pyrimidine (XLIX) à l'aide de la poudre de zinc et oxydation directe en carboxy-4 pyrimidine (L) par le permanganate de potassium en solution aqueuse neutre. La déshalogénation du dérivé dichloré par la poudre de zinc s'effectue avec de meilleurs rendements que la réduction catalytique sur charbon palladié proposée par Overberger et Kogon ([63]) :



([60]) E. Ochiai et H. Yamanaka, *Pharm. Bull. Japan*, 1955, **3**, 173.
([61]) J. J Donleavy et M. A. Kise, *Synthèses organiques*, vol. collectif II, p. 400.
([62]) S. Gabriel et J. Colman, *Berichte*, 1899, **32**, 1525.
([63]) C. G. Overberger et I. C. Kogon, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1879.



La carboxy-4 pyrimidine est estérifiée par le diazométhane avec un rendement quantitatif ; les autres modes d'estérification essayés, comme l'ébullition à reflux de l'acide dans le méthanol additionné d'acides chlorhydrique ou sulfurique, conduisent à des rendements très inférieurs et voisins de 50 p. 100. La carbométhoxy-4 pyrimidine (LII), traitée par l'ammoniac anhydre fournit la carboxamido-4 pyrimidine (LII) qui est déshydratée par l'oxychlorure de phosphore, avec ou sans solvant en cyano-4 pyrimidine (LIII). La déshydratation de l'amide par l'anhydride phosphorique conduit à des rendements inconstants et médiocres.

Ce nitrile est ainsi préparé en sept étapes avec un rendement globa de 5,5 p. 100, calculé à partir de l'urée et de l'acétylacétate d'éthyle.

III. **Préparation de la cyano-5 pyrimidine.** — Deux méthodes ont été essayées successivement :

A. Transformation de l'amino-4 cyano-5 pyrimidine en cyano-5 pyrimidine.

B. Déshydratation de la carboxamido-5 pyrimidine en cyano-5 pyrimidine.

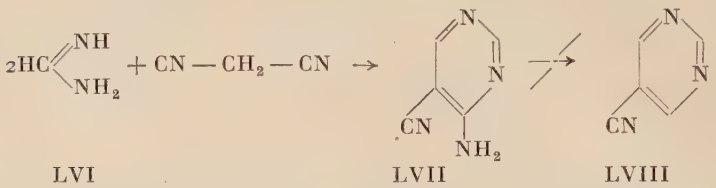
La première n'a pas permis d'aboutir au nitrile attendu et sera résumée brièvement.

Méthode A. — Essai de préparation à partir de l'amino-4 cyano-5 pyrimidine. — L'amino-4 cyano-5 pyrimidine (LVII) est synthétisée par le procédé de Kenner, Lythgoe, Todd et Topham ([64]), basé sur la condensation du chlorhydrate du formamidine (LVI) avec le nitrile maloni-

([64]) G. W. Kenner, B. Lythgoe, A. R. Todd et A. Topham, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1943, 388.

que (LV) dans l'éthanol absolu, en présence d'éthylate de sodium. Le chlorhydrate de formamidine est obtenu selon Brown ([65]) par désulfuration réductrice de la thiourée au moyen du nickel Raney, tandis que le nitrile malonique résulte de la déshydratation, au moyen du pentachlorure de phosphore ([66]), du cyanacétamide (LIV), lui-même préparé à partir du cyanacétate d'éthyle ([37]).

$$CN-CH_2-CO_2C_2H_5 \rightarrow \underset{\text{LIV}}{CN-CH_2-CONH_2} \rightarrow \underset{\text{LV}}{CN-CH_2-CN}$$



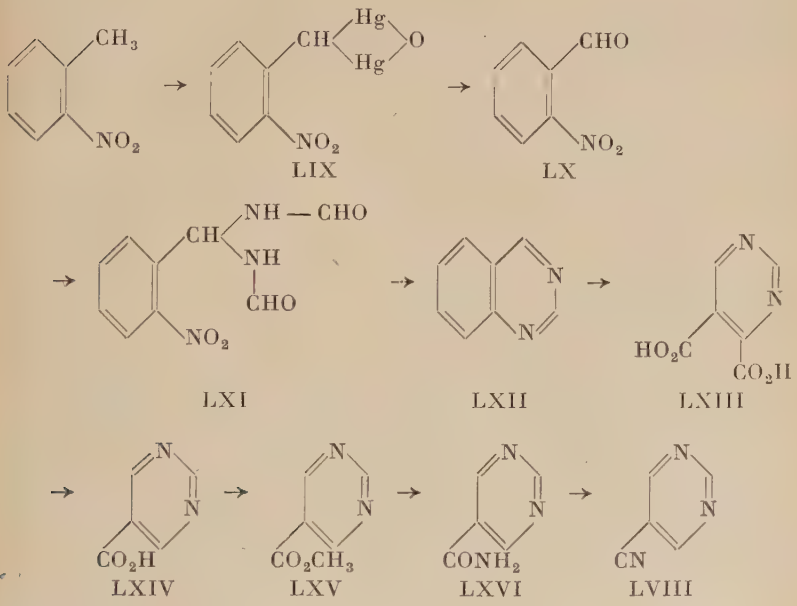
LVI LVII LVIII

Nous pensions atteindre la cyano-5 pyrimidine (LVIII) en éliminant le groupement aminé en position-4 par diazotation avec réduction corrélative mais tous les essais de diazotation de l'amino-4 cyano-5 pyrimidine ont échoué. En fait, très peu d'exemples de diazotation des amino-pyrimidines sont mentionnés dans la littérature chimique, particulièrement dans les positions-2 et-4 où le caractère aromatique est très atténué par suite de la proximité des atomes d'azote qui exercent un effet électromère négatif.

Méthode B. — A partir de la carboxamido-5 pyrimidine. — La synthèse de la carboxamido-5 pyrimidine (LXVI) est réalisée à partir de l'orthonitrotoluène en huit étapes : celui-ci, traité par l'oxyde jaune de mercure sous courant d'oxygène, conduit à une combinaison mercurique (LIX) qui est transformée à chaud par l'acide nitreux en ortho-nitrobenzaldéhyde (LX) ([68]) ([69]) ([70]) ([71]). Comme l'ont déjà remarqué Alford et Schofield ([72]), cette préparation de l'orthonitrobenzaldéhyde se fait avec des rendements bien supérieurs à ceux obtenus par la technique décrite dans *Organic Syntheses* ([73]) que nous avons également essayée et où l'agent utilisé pour l'oxydation est l'anhydride chromique.

([65]) D. J. Brown, *Journal applied chemistry*, 1952, **2**, 202.
([66]) *Synthèses organiques*, Vol. collectif I, p. 249.
([67]) *Synthèses organiques*, Vol. collectif II, p. 410.
([68]) A. Reissert, *Berichte*, 1907, **40**, 4216.
([69]) A. Reissert, *Friedländer*, 1905-1907, **8**, 88, D. R. P. 182 217.
([70]) A. Reissert, *Friedländer*, 1905-1907, **8**, 89, D. R. P. 182 218.
([71]) A. Reissert, *Friedländer*, 1908-1910, **9**, 162, D. R. P. 186 881.
([72]) E. J. Alford et K. Schofield, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1952, 2102.
([73]) *Organic Syntheses*, **24**, p. 75.

L'aldéhyde est condensé avec le formamide en ortho-nitrobenzylidène diformamide (LXI) qui est réduit et cyclisé en un benzologue de la pyrimidine, la quinazoline (LXII), par la poudre de zinc en milieu acétique selon Riedel ([74]), Bogert et Mac Colm ([75]). La quinazoline est ensuite oxydée par le procédé de Gabriel ([76]) à l'aide du permanganate de potassium en milieu alcalin, en dicarboxy-4,5 pyrimidine (LXIII) qu'une sublimation sous pression réduite décarboxyle partiellement en carboxy-5 pyrimidine (LXIV) :



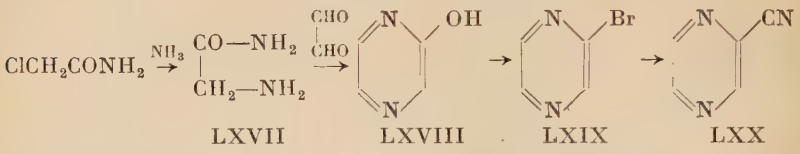
La carbométhoxy-5 pyrimidine (LXV) est préparée par la méthode au diazométhane, supérieure à celle décrite par Boarland et MacOmie ([56]) qui opèrent dans le méthanol absolu saturé de gaz chlorhydrique, avec un rendement de 50 p. 100. L'ester méthylique est amidifié en carboxamido-5 pyrimidine (LXVI) par l'ammoniac anhydre et l'amide est déshydraté par l'oxychlorure de phosphore, en cyano-5 pyrimidine (LVIII).

Le rendement global de la suite des réactions, calculé à partir de l'ortho-nitroluène, est de l'ordre de 4 p. 100.

([74]) J. D. Riedel, *Friedländer*, 1905-1907, **8**, 1238, D. R. P. 174 941.
([75]) M. T. Bogert et E. M. Mac Colm, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 2651.
([76]) S. Gabriel, *Berichte*, 1904, **37**, 3642.

III. — Nitrile de la pyrazine.

Préparation de la cyano-2 pyrazine. — Ce nitrile a été obtenu par Van Del Vecchio ([77]), ainsi que par Karmas et Spoerri ([78]), dans le premier cas par déshydratation de l'amide correspondant, le pyrazinamide, et dans le second cas par substitution nucléophile de la bromo-2 pyrazine (LXIX). Celle-ci est préparée en trois stades seulement à partir de l'α-chloro-acétamide et de l'ammoniac ([79]) par l'intermédiaire de l'amide du glycocolle (LXVII) puis de l'hydroxypyrazine (LXVIII) :



LXVII LXVIII LXIX LXX

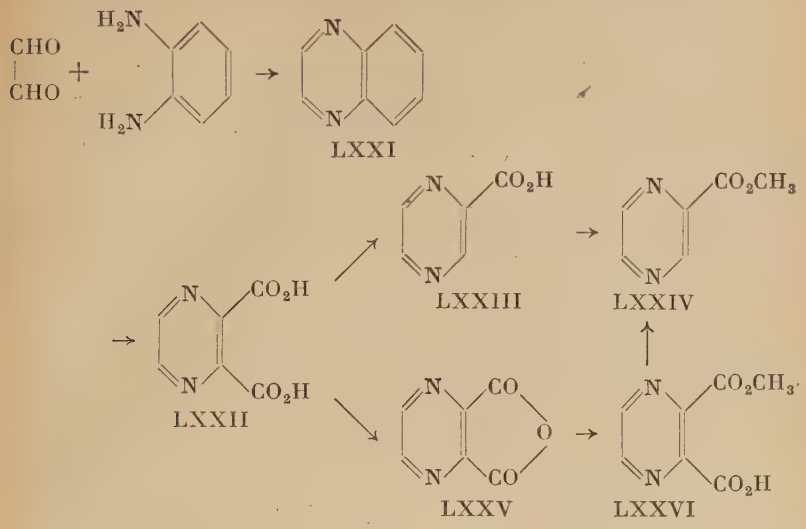
Les rendements médiocres des diverses étapes de la méthode de Karmas et Spoerri nous ont amené à rejeter cette voie pour adopter celle de Van Del Vecchio que nous avons modifiée dans ses détails ; en particulier, à l'agent déshydratant utilisé par cet auteur, l'anhydride phosphorique, nous avons préféré l'oxychlorure de phosphore. L'orthophénylène-diamine, condensée avec le glyoxal sous forme de sa combinaison bisulfitique, conduit à la quinoxaline (LXXI) ([80]) ([81]) ([82]) ([83]) qui est oxydée par le permanganate de potassium en milieu alcalin, en dicarboxy-2,3 pyrazine (LXXII) selon la technique de Gabriel ([81]) modifiée par Solomons et Spoerri ([84]). Le pyrazinoate de méthyle (LXXIV) peut être atteint par deux voies qui ont été successivement essayées :

1° selon Hall et Spoerri ([85]), la dicarboxy-2,3 pyrazine est partiellement décarboxylée par sublimation sous vide en acide pyrazinoïque (LXXIII) qui est estérifié par le méthanol saturé d'acide chlorhydrique ;

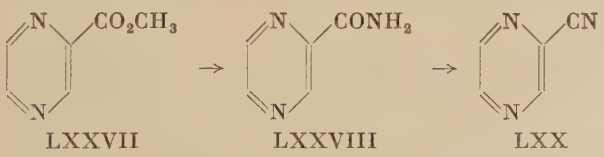
2° selon Solomons et Spoerri ([84]), la dicarboxy-2,3 pyrazine (LXXII) est déshydratée en anhydride correspondant (LXXV) par action de l'anhydride acétique puis l'estérification ménagée par le méthanol

([77]) H. van del Vecchio, *These polytechnic Institut Brooklyn*, 1944.
([78]) G. Karmas et P. E. Spoerri, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 2141.
([79]) G. Karmas et P. E. Spoerri, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1580.
([80]) *Organic Syntheses*, 1950, **30**, 86.
([81]) S. Gabriel et A. Sonn, *Berichte*, 1907, **40**, 4850.
([82]) O. Hinsberg, *Ann.*, 1887, **237**, 334.
([83]) M. N. Dvornikoff, U. S. 2 521 287, 5 septembre 1950.
([84]) I. A. Solomons et P. E. Spoerri, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 679.
([85]) S. A. Hall et P. E. Spoerri, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 664.

absolu donne le monoester méthylique de la dicarboxy-2,3 pyrazine (LXXVI) qui est ensuite décarboxylé par chauffage à 140° :



Bien que comportant un stade supplémentaire, cette dernière méthode, qui est plus pratique et dont les rendements sont meilleurs, a été adoptée. L'amidification du pyrazinoate de méthyle par l'ammoniac anhydre ([85]) conduit au pyrazinamide (LXXVIII) qui est ensuite déshydraté en cyano-2 pyrazine (LXX) par l'anhydride phosphorique ([77]) ([86]) ([87]) ou par l'oxychlorure de phosphore ; ce dernier réactif donne des réactions plus régulières et des rendements supérieurs :



Le nitrile est préparé de la sorte en sept étapes avec un rendement global de 27,5 p. 100, calculé à partir de l'orthophénylènediamine.

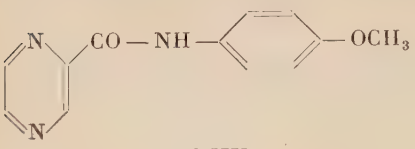
Dans la série de la pyrazine, deux dérivés de substitution du pyrazinamide, la N-paraméthoxyphénylcarboxamido-2 pyrazine (LXXIX) et la N-β-naphtylcarboxamido-2 pyrazine (LXXX) ont été également syn-

---

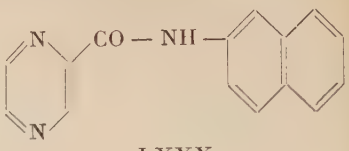
([85]) W. R. Boehme, *These polytechnic Institut Brooklyn*, 1942.

([87]) S. Kushner, H. Dalalian, J. L. Sanjurjo, F. L. Bach, S. R. Safir, V. K. Smith et J. H. Williams, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3617.

thétisés, en vue d'une étude bactériologique, à partir du chlorure de l'acide pyrazinoïque et par la méthode de Schotten-Baumann :



LXXIX



LXXX

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1° Synthèse de la cyano-3 pyridazine.

Hydroxy-3 carboxy-6 dihydro-4,5 pyridazine (III). — A une solution de 230 g d'acide α-cétoglutarique (1,57 moles) dans 390 ml d'eau bouillante agitée vigoureusement est ajoutée en 20 minutes une solution bouillante de 160 g d'hydroxyde de sodium (4 moles) et de 280 g de sulfate d'hydrazine (1,76 mole) dans 980 ml d'eau. Le dégagement de chaleur dû à la réaction produit une ébullition modérée qui est ensuite maintenue par chauffage pendant 5 minutes ; le produit qui précipite par refroidissement est essoré et cristallisé dans 270 ml d'acide chlorhydrique 2 N. F : 196° (au tube de Thiele), p : 181 g. Rdt : 81 p. 100.

Hydroxyméthyl-3 pyridazine (XII). — 10,1 g d'acétate de diméthoxy-2,5 dihydro-2,5 furfuryle (0,05 mole) sont portés 1 minute à l'ébullition avec 40 ml d'acide sulfurique 0,1 N ; la solution est refroidie rapidement, additionnée de 5 ml d'hydrazine hydratée (0,102 mole) et chauffée à reflux 20 minutes. L'extraction avec de l'éther contenant 7 p. 100 de méthanol fournit deux corps qui sont séparés par distillation : une fraction de tête est recueillie jusqu'à 135°-140° sous 6-7 mm ; ce corps, non étudié par Clauson-Kaas et Limborg ([24]) est l'hydrazide de l'acide acétique ainsi que nous le montrons plus loin. L'hydroxyméthyl-3 pyridazine rougeâtre et impure distille ensuite entre 140° et 165° sous 7-8 mm ; cristaux incolores. F : 66° après recristallisation dans un mélange à parties égales d'éther et d'éther de pétrole. Rdt : 28 p. 100.

Le produit très hygroscopique passant en tête, traité par l'acétone à l'ébullition, fournit de belles aiguilles blanches. F : 133° ; leur analyse (C, 52,62 p. 100 ; H, 8,54 p. 100 ; N, 24,20 p. 100) correspond à celle de l'acétylhydrazone de l'acétone ou isopropylidène acétylhydrazide, $C_5H_{10}N_2$ (C, 52,61 p. 100 ; H, 8,83 p. 100 ; N, 24,54 p. 100). La synthèse univoque de ce dérivé est effectuée à partir de l'acétate d'éthyle

et de l'hydrazine et le point de fusion du mélange des deux corps n'est pas abaissé. La fraction de tête est donc bien constituée par l'acétylhydrazide qu'un traitement par l'acétone transforme en acétylhydrazone de l'acétone.

Carbométhoxy-3 pyridazine (XIV). — A 10 g de carboxy-3 pyridazine (0,08 mole) délayés dans 100 ml d'éther par agitation mécanique et refroidie entre 0° et 5° est ajoutée la moitié environ des 750 ml d'une solution éthérée de diazométhane obtenue à partir de 75 g de nitrosométhylurée ; 10 autres g d'acide et le reste de la solution de diazométhane sont ajoutés alternativement en 30 à 40 minutes et l'agitation est poursuivie 3 h entre 0° et 5°. Après un repos de 16 h en glacière, une partie de l'ester qui a précipité est recueillie par essorage et le reste par concentration des eaux mères ; recristallisé dans l'éther, l'ester fond à 139° ; une purification par sublimation à 100° sous 0,01 mm donne des cristaux légèrement jaunes, solubles dans les solvants usuels. F : 139°-140°. Rdt : 100 p. 100.

Anal. ($C_6H_6N_2O_2$) : Calc. p. 100 : C, 52,17 ; H, 4,38 ; N, 20,28. — Tr. : C, 52,22 ; H, 4,48 ; N, 20,39.

Carboxamido-3 pyridazine (XV). — 70 g de méthanol absolu saturé d'ammoniac anhydre sont ajoutés à 27 g de carbométhoxy-3 pyridazine (0,19 mole) mis en suspension dans 27 g de méthanol absolu et le mélange est agité mécaniquement durant 20 h. Après un repos de quelques jours, l'amide est recueilli par essorage ; un deuxième jet précipite après concentration des eaux mères. L'amide fond à 182° après recristallisation dans l'eau il est sublimable à 150° sous 0,01 mm, soluble dans l'éthanol et le chloroforme. Rdt : 90 p. 100.

Cyano-3 pyridazine (VII). — *a*) **Méthode de Rosenmund et von Braun.** — Un mélange de 4 g de bromo-3 pyridazine (0,025 mole) et de 3,3 g de cyanure cuivreux (0,036 mole), pulvérisé et intimement mélangé au mortier, est placé dans un ballon de Claisen préparé pour la distillation sous vide et chauffé au bain d'huile après addition d'un cristal de sulfate de cuivre anhydre et d'une goutte de benzonitrile. Une pression de 15 mm est établie au bout de 10 minutes quand la température atteint 100° et celle-ci est amenée régulièrement à 180° en 15 minutes ; à ce moment un liquide blanc distille et le chauffage est poursuivi à feu nu jusqu'à cessation de la distillation. Après purification par sublimation à 50° sous 0,01 mm, 0,859 g de cyano-3 pyridazine sont obtenus en cristaux blancs. F : 43°. Rdt : 32 p. 100. Les analyses sont portées dans le tableau I. D'autres essais effectués de manière analogue ont donné des résultats négatifs : en cours de chauf-

fage, entre 130° et 160° intervient une décomposition brutale accompagnée d'un dégagement d'acide bromhydrique.

b) **Méthode au cyanure cuivreux au sein d'un solvant.** — Des ébullitions à reflux du cyanure cuivreux avec la bromo-3 pyridazine, soit dans le toluène anhydre, soit dans la pyridine anhydre n'ont pas permis d'obtenir le nitrile escompté ; une fraction importante de la matière première se décompose et ne peut être récupérée.

c) **Par déshydratation de la carboxamido-3 pyridazine.** — 3 g d'amide (0,028 mole) sont mis en contact 1 h avec 15 ml d'oxychlorure de phosphore (0,15 mole) puis, après addition de 15 ml de toluène anhydre, chauffés à reflux 1 h au bain d'huile. Le solvant et l'excès de réactif sont éliminés sous pression réduite ; le résidu noir, après un séjour de 24 h à l'exsiccateur sur hydroxyde de sodium, est dissous dans 30 ml d'une solution saturée de carbonate disodique, à une température inférieure à 5° ; la solution est épuisée à l'éther ; l'extrait éthéré est lavé avec une solution saturée de chlorure de sodium et séché sur sulfate de sodium anhydre. L'éther est éliminé et le nitrile est purifié par cristallisation dans l'éther et sublimation à 50° sous 0,01 mm. Cristaux blancs. F : 43°-44°, solubles dans les solvants usuels. Rdt : 70 p. 100.

2° Synthèse de la cyano-4 pyridazine.

Chloro-3 cyano-4 pyridazine (XVIII). — 5 g d'hydroxy-3 cyano-4 pyridazine (0,041 mole) finement pulvérisés sont versés dans 50 ml d'oxychlorure de phosphore (0,54 mole) et chauffés à reflux 5 h. L'excès de réactif une fois éliminé par distillation sous vide, le résidu est versé sur de la glace et la solution noire est alcalinisée à l'hydroxyde de sodium à une température inférieure à 5°, puis épuisée à l'éther. L'extrait éthéré est séché sur chlorure de calcium anhydre ; évaporé il fournit 6,61 g de cristaux jaunes. F : 40° qui verdissent rapidement à l'air. Cristallisés dans l'éther, ils donnent un produit légèrement jaune. F : 38°-39° qui verdit rapidement à l'air en perdant de l'acide chlorhydrique ; la distillation à 125°-130° sous 3 à 4 mm fournit un produit blanc qui verdit également en se décomposant ; l'analyse n'a pu en être effectuée en raison de son instabilité.

Phtalazine (XXII). — 345 g d'α,α,α′,α′-tétrabromoxylène (0,81 mole) et 275 g d'oxalate de potassium (1,5 mole) sont chauffés à reflux 50 h dans un mélange de 2 litres d'éthanol et de 2 litres d'eau ; environ 1 750 ml d'alcool sont éliminés par distillation ; le résidu, non séparé

du goudron inattaqué, est neutralisé par une solution d'hydroxyde de sodium 10 N puis additionné de 108 g de sulfate d'hydrazine (0,68 mole) et de 84 g d'hydroxyde de potassium de façon à avoir une solution faiblement acide qui est chauffée à reflux pendant 1 h. Une quantité importante de sels minéraux précipite ; après 12 h de contact et essorage, le filtrat est saturé par 1 300 g d'hydroxyde de sodium et essoré à nouveau. Les deux précipités réunis sont lavés trois fois au benzène chaud tandis que la solution est épuisée au benzène. Celui-ci est éliminé et la phtalazine est distillée sous vide. Cristaux jaune clair. Eb_{29} : 189°. F : 70° ; cette opération répétée 21 fois a permis d'obtenir 606 g de phtalazine, soit un rendement moyen de 44 p. 100 ; celui-ci atteint 80 p. 100 avec des quantités moindres (jusqu'à 50 g) de dérivé tétrabromé.

Carbométhoxy-4 pyridazine (XXVII). — 40 g de carboxy-4 pyridazine (0,32 mole) délayés dans 100 ml d'éther par agitation mécanique et refroidis entre 0° et 5°, sont traités par 1 750 ml d'une solution éthérée de diazométhane préparée à partir de 175 g de nitrosométhylurée ; le mode opératoire est identique à celui suivi pour la carbométhoxy-3 pyridazine. L'ester est purifié par cristallisation dans l'éther puis sublimation à 50° sous 0,01 mm ; cristaux blancs. F : 63°, solubles dans l'eau et les solvants usuels. Rdt : 100 p. 100.

Anal. ($C_6H_6N_2O_2$: 138,12) : Calc. p. 100 : C, 52,17 ; H, 4,38 ; N, 20,28. — Tr. : C, 52,34 ; H, 4,59 ; N, 20,40.

Carboxamido-4 pyridazine (XXVIII). — 95 g de carbométhoxy-4 pyridazine (0,68 mole) dissous dans 95 ml de méthanol absolu sont additionnés de 237 g de méthanol absolu saturé d'ammoniac anhydre et agités mécaniquement pendant 11 h. Après 24 h en glacière, l'amide est recueilli par essorage et recristallisé dans le méthanol. 79 g (Rdt : 94 p. 100) sont obtenus en deux jets ; cristaux blancs, sublimables à 170° sous 0,01 mm. F : 191°-192°.

Cyano-4 pyridazine (XIX). — *a*) **A partir de la chloro-3 cyano-4 pyridazine.** — Plusieurs essais de déshalogénation de ce dérivé instable, soit avec la poudre de zinc, soit avec le nickel de Raney, dans diverses conditions, n'ont pas permis d'obtenir le nitrile attendu.

b) **A partir de la carboxamido-4 pyridazine.** — 5 g d'amide (0,04 mole) sont mis en suspension dans 20 ml d'oxychlorure de phosphore (0,21 mole) et chauffés à reflux 30 à 35 minutes au bain d'huile à 115°. Après refroidissement, l'excès de réactif est éliminé complètement sous pression réduite et le nitrile est extrait comme la cyano-3 pyridazine. Il est purifié par sublimation à 50° sous 0,01 mm ; cristaux blancs.

F : 79°-80°, solubles dans l'eau et les solvants usuels. Rdt : 65 p. 100. Le nitrile est assez instable et se décompose lentement en brunissant. Les analyses sont portées dans le tableau I.

3° Synthèse de la cyano-2 pyrimidine.

Tribromométhyl-2 bromo-5 pyrimidine (XXXIII). — A une solution de 3,6 g de méthyl-2 pyrimidine (0,038 mole) et de 26 g d'acétate de sodium (0,31 mole) dans 55 ml d'acide acétique agitée et chauffée à 85°-90°, sont ajoutés 24,5 g de brome (0,15 mole) dissous dans 10 ml d'acide acétique, à une vitesse telle que la température ne dépasse pas 90° (15 minutes). Le mélange est agité et maintenu à la même température pendant 45 minutes, puis refroidi 1 h en glacière. Il est dilué par 90 ml d'eau froide ajoutée lentement puis abandonné 16 h en glacière. Le dérivé tétrabromé qui a précipité est récolté par essorage et la dilution du filtrat par une nouvelle quantité d'eau fournit un deuxième jet. L'ensemble est purifié par recristallisation dans le chloroforme. 7,3 g (Rdt : 46 p. 100) de cristaux légèrement jaunes sont obtenus. F : 131°.

Carboxy-2 bromo-5 pyrimidine (XXXIV). — Une solution de 4,7 g de nitrate d'argent (0,027 mole) dans 11 ml d'eau est ajoutée à 3,9 g de tribromométhyl-2 bromo-5 pyrimidine (0,009 mole) dissous dans 29 ml d'acide acétique. Après chauffage 1 h au bain-marie bouillant avec agitation, le précipité de bromure d'argent est essoré et lavé deux fois à l'eau bouillante. Les filtrats réunis sont acidifiés par 4 ml d'acide chlorhydrique concentré et épuisés au chloroforme ; l'extrait chloroformique fournit la carboxy-2 bromo-5 pyrimidine qui est purifiée par cristallisation dans le chloroforme ; elle cristallise avec une molécule d'eau. F : 191°-192°. La sublimation sous 0,01 mm à 180° produit la carboxy-2 bromo-5 pyrimidine anhydre, cristaux blancs. F : 231° (avec décarboxylation). Rdt : 70 p. 100.

Carbométhoxy-2 bromo-5 pyrimidine (XXXV). — 0,8 g de carboxy-2 bromo-5 pyrimidine (0,0038 mole) délayés dans quelques ml d'éther et quelques gouttes d'éthanol sont refroidis au bain de glace et traités sous agitation, par 50 ml d'une solution éthérée de diazométhane préparée à partir de 5 g de nitrosométhylurée ; l'agitation est continuée 3 h entre 0° et 5° puis le mélange est abandonné 12 h en glacière. L'ester précipité est récolté par essorage et un deuxième jet est recueilli après concentration des eaux mères. Les deux jets sont

purifiés par sublimation à 120° sous 0,01 mm ; cristaux blancs. F : 148°-149°. Rdt : 100 p. 100.

Anal. ($C_6H_5BrN_2O_2$: 217,03) : Calc. p. 100 : C, 33,20 ; H, 2,32 ; N, 12,91. — Tr. : C, 33,02 ; H, 2,53 ; N, 13,16.

Carboxamido-2 bromo-5 pyrimidine (XXXVI). — 6 g d'une solution d'ammoniac anhydre dans le méthanol absolu sont ajoutés à 1 g de carbométhoxy-2 bromo-5 pyrimidine (0,0046 mole) dissous dans 3 g de méthanol absolu ; le mélange est laissé en contact 3 jours, puis concentré sous vide ; les cristaux d'amide précipités sont purifiés par sublimation à 170° sous 0,01 mm ; cristaux blancs. F : 209°, p : 0,75 g. Rdt : 80 p. 100.

Anal. ($C_5H_4BrN_3O$) : Calc. p. 100 : C, 29,72 ; H, 1,99 ; N, 20,80. — Tr. : C, 30,01 ; H, 2,27 ; N, 20,62.

Carboxamido-2 pyrimidine (XXXVII). — Un mélange de 0,75 g de carboxamido-2 bromo-5 pyrimidine (0,0037 mole), 60 ml d'éthanol, 30 ml d'éther, 1,2 ml d'une solution de carbonate disodique à 20 p. 100 et 1 g de nickel Raney, est agité pendant 3 h sous une pression de 3 kg d'hydrogène et à une température de 50°. Après essorage, le nickel Raney est lavé deux fois à l'alcool bouillant et les filtrats sont évaporés à sec. L'amide est extrait par épuisement du résidu au chloroforme chaud et purifié par sublimation à 140° sous 0,01 mm ; cristaux blancs. F : 166°-167°, solubles dans l'éthanol. Rdt : 50 p. 100.

Anal. ($C_5H_5N_3O$) : Calc. p. 100 : C, 48,78 ; H, 4,09 ; N, 34,14. — Tr. : C, 48,96 ; H, 4,36 ; N, 34,32.

Cyano-2 pyrimidine (XXXVIII). — **Méthode A.** — 1 g de carboxamido-2 pyrimidine (0,008 mole) est mis en contact quelques h avec 5 ml d'oxychlorure de phosphore (0,054 mole) puis chauffé à reflux 40 minutes. L'excès de réactif est éliminé sous vide et le nitrile est extrait de façon analogue à la cyano-3 pyridazine. Il est purifié par sublimation sous 0,01 mm à 40° ; cristaux blancs. F : 42°, solubles dans l'éther, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme. Rdt : 70 p. 100.

Méthode B. — 3.6 g de chloro-2 pyrimidine (0,031 mole) et 4,4 g de sulfite de sodium (0,034 mole) sont chauffés à reflux dans 20 ml d'eau pendant 1 h ; la solution est évaporée à sec sous vide ; le résidu est mélangé intimement au mortier avec 2 g de cyanure de potassium (0,03 mole), versé dans un ballon préparé pour la distillation sous vide et chauffé lentement au bain métallique sous 3 mm ; la température est

amenée à 260° en 20 minutes, puis, dans le même temps à 300° où elle est maintenue tant que le nitrile distille. Le rendement moyen est de 21 p. 100.

4° Synthèse de la cyano-4 pyrimidine.

Carbométhoxy-4 pyrimidine (LI). — A. **Estérification par le méthanol en milieu acide.** — *a*) Avec l'acide sulfurique. — 1 g de carboxy-4 pyrimidine (0,08 mole) délayé dans 10 ml de méthanol contenant 1 g d'acide sulfurique est chauffé à reflux 8 h ; l'alcool est distillé sous vide et le résidu est neutralisé dans la glace avec une solution saturée de carbonate de sodium puis épuisé à l'éther. La solution éthérée, séchée sur sulfate de sodium anhydre, fournit l'ester méthylique qui est purifié par sublimation à 50° sous 0,01 mm ; belles aiguilles blanc neige, solubles dans l'eau et les solvants usuels. F : 70°-71°. Rdt : 46,5 p. 100.

Anal. ($C_6H_6N_2O_2$) : Calc. p. 100 : C, 52,17 ; H, 4,38 ; N, 20,28. — Tr. : C, 52,05 ; H, 4,54 ; N, 19,99.

b) Avec l'acide chlorhydrique : une suspension de 1 g de carboxy-4 pyrimidine (0,008 mole) dans 10 g de méthanol absolu est saturée d'acide chlorhydrique sec. Après un contact de 12 h et une ébullition à reflux de 4 h au bain d'huile, le méthanol est éliminé par distillation sous pression réduite et l'ester est isolé de la même manière que précédemment. Rdt : 52 p. 100. La solution alcaline épuisée à l'éther est acidifiée par l'acide acétique et évaporée à sec sous pression réduite ; le résidu, épuisé par l'éthanol bouillant, fournit 0,215 g de carboxy-4 pyrimidine ce qui représente la moitié de l'acide n'ayant pas réagi ; le reste s'est décarboxylé sous l'action de l'acide minéral.

B. **Estérification par le diazométhane.** — 12 g de carboxy-4 pyrimidine (0,096 mole) mis en suspension dans 50 ml d'éther refroidi à 0°, sont traités, sous agitation constante, par 350 ml d'une solution éthérée de diazométhane obtenue à partir de 35 g de nitrosométhylurée. Le mode opératoire est identique à celui des carbométhoxy-3 et -4 pyridazines ; le rendement est sensiblement quantitatif.

Carboxamido-4 pyrimidine (LII). — 31 g de carbométhoxy-4 pyrimidine (0,22 mole) dissous dans 31 g de méthanol absolu sont additionnés de 62 g d'une solution saturée d'ammoniac anhydre dans le méthanol absolu ; le mélange s'échauffe légèrement et des cristaux d'amide commencent à précipiter au bout de quelques minutes ; la réaction est complétée par un contact de 48 h. Les eaux mères concentrées, fournissent un deuxième jet ; 24,3 g d'amide sont obtenus après recris-

tallisation dans l'éthanol. La purification est faite par sublimation à 150° sous 0,01 mm; cristaux blancs, solubles dans l'eau, le méthanol, le chloroforme, peu dans l'éther. F : 197°. Rdt : 100 p. 100.

Anal. ($C_5H_5N_3O$) : Calc. p. 100 : C, 48,78 ; H, 4,09 ; N, 34,14. — Tr. : C, 49,07 ; H, 4,32 ; N, 33,83.

Cyano-4 pyrimidine (LIII). — 5 g de carboxamido-4 pyrimidine (0,04 mole), délayés dans 30 ml d'oxychlorure de phosphore (0,31 mole) sont laissés au repos 20 h puis chauffés à reflux à 1 h au bain d'huile à 135°-140°. L'excès de réactif est éliminé par distillation sous pression réduite et le nitrile est extrait de façon identique à la cyano-3 pyridazine. Rdt : 77 p. 100. Les analyses sont portées dans le tableau I.

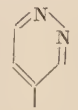
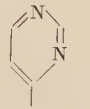
5° Synthèse de la cyano-5 pyrimidine.

Carbométhoxy-5 pyrimidine (LXV). — Une suspension de 25 g de carboxy-5 pyrimidine (0,20 mole) dans 200 ml d'éther refroidi à 0° est traitée par la moitié des 1 250 ml d'une solution éthérée de diazométhane préparée à partir de 125 g de nitrosométhylurée ; 25 autres g de carboxy-5 pyrimidine sont ajoutés par fraction, alternativement avec le reste de la solution de diazométhane, en 30 minutes. L'agitation est poursuivie 3 h à 0° ; après un repos de 16 h, l'ester est extrait de la même façon que la carbométhoxy-3 pyridazine ; cristaux blancs. F : 84°, sublimables à 70° sous 0,01 mm. Rdt : 100 p. 100.

Carboxamido-5 pyrimidine (LXVI). — 40 g de carbométhoxy-5 pyrimidine (0,28 mole) dissous dans 40 g de méthanol anhydre sont additionnés de 90 g d'une solution saturée d'ammoniac anhydre dans le méthanol absolu. L'amide est essoré après un contact de 6 jours et recristallisé dans le méthanol ; cristaux blancs. F : 214°. Rdt : 84 p. 100.

Cyano-5 pyrimidine (LVIII). — 5 g de carboxamido-5 pyrimidine (0,04 mole) finement pulvérisés au mortier sont délayés dans 35 ml d'oxychlorure de phosphore (0,36 mole) et chauffés à reflux pendant 1,40 h dans un bain d'huile porté à 135°-140°. L'excès de réactif est éliminé par chauffage léger sous pression réduite puis à l'exsiccateur sur hydroxyde de sodium et le nitrile est extrait comme la cyano-3 pyridazine. Il est purifié par sublimation à 60° sous 0,01 mm ; cristaux blancs. F : 85°-86°, solubles dans l'eau et les solvants usuels. Rdt : 80 p. 100. Les analyses sont portées dans le tableau I.

TABLEAU I. — *Nitriles :* R — CN.

N°	R	F	Rdt p. 100	Formule brute	Poids moléculaire	C p. 100		H p. 100		N p. 100	
						Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
VII		43°	70	$C_5H_3N_3$	105,10	57,14	57,09	2,88	3,06	39,99	39,76
XIX		79°	65	$C_5H_3N_3$	105,10	57,14	57,23	2,88	3,08	39,99	40,29
XXXVIII		42°	70	$C_5H_3N_3$	105,10	57,14	56,98	2,88	3,05	39,99	39,74
LIII		31°	74	$C_5H_3N_3$	105,10	57,14	56,96	2,88	2,98	39,99	39,80
LVIII		85°	80	$C_5H_3N_3$	105,10	57,14	57,06	2,88	2,80	39,99	39,70

6° Synthèse de la cyano-2 pyrazine.

A. **Déshydratation du pyrazinamide par l'anhydride phosphorique.** — 6 g d'amide (0,057 mole) mélangés au mortier à 7 g d'anhydride phosphorique (0,042 mole) sont versés dans un ballon à distiller sous vide qui est plongé dans un bain métallique chauffé à 100° ; la température est alors élevée régulièrement jusqu'à 270° en 30 minutes tandis qu'une pression de 25 mm est maintenue constamment. Le chauffage est continué jusqu'à ce que le nitrile ne distille plus. Une nouvelle distillation fournit 2,25 g de cyano-2 pyrazine en cristaux blancs. $Eb_{3,7}$: 87°. F : 20°. Rdt : 44 p. 100.

B. **Déshydratation du pyrazinamide par l'oxychlorure de phosphore.** — 3 g d'amide (0,028 mole) sont laissés en contact 5 h avec 15 ml d'oxychlorure de phosphore (0,15 mole) puis chauffés à reflux au bain d'huile pendant 40 minutes. L'excès d'oxychlorure de phosphore est éliminé par chauffage léger sous 15 mm puis à l'exsiccateur sur hydroxyde de sodium. Le nitrile est extrait comme la cyano-3 pyridazine. Il est purifié par distillation. Rdt : 90 p. 100.

N-paraméthoxyphénylcarboxamido-2 pyrazine (LXXIX). — Une solution de 1,23 g de para-anisidine (0,01 mole) dans 3 ml de benzène anhydre est ajoutée à 12 ml d'une solution de chlorure de pyrazinoyle brut, obtenu par ébullition à reflux durant 1,30 h de 0,9 d'acide pyrazinoïque (0,0072 mole) dans 5,4 de benzène anhydre et 3,6 g de chlorure de thionyle (0,03 mole). Après un repos de 24 h, le précipité d'amide est essoré ; un deuxième jet est obtenu par concentration des eaux mères. L'amide est purifié par recristallisation dans le chloroforme puis dans l'éther ; cristaux jaune clair. F : 149°-150°, solubles dans l'éthanol et l'éthylène-glycol. Rdt : 66 p. 100.

Anal. ($C_{12}H_{11}N_3O_2$) : Calc. p. 100 : C, 62,87 ; H, 4,84 ; N, 18,33. — Tr. : C, 63,09 ; H, 5,05 ; N, 18,11.

N-β-naphtylcarboxamido-2 pyrazine (LXXX). — Cet amide est préparé de manière analogue au précédent à partir de 0,8 d'acide pyrazinoïque (0,0064 mole) et de 1,1 g de β-naphtylamine (0,0076 mole) avec un rendement de 30 p. 100 ; paillettes blanches très légères. F : 178°-179°, solubles dans le méthanol, l'éthanol et l'éthylène-glycol.

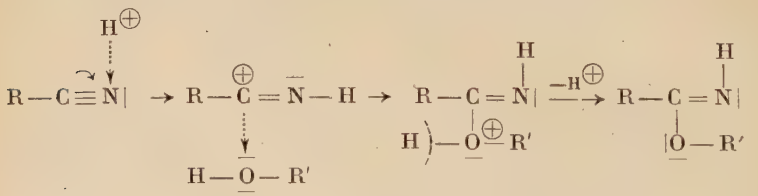
Anal. ($C_{15}H_{11}N_3O$) : Calc. p. 100 : C, 72,27 ; H, 4,45 ; N, 16,86. — Tr. : C, 72,29 ; H, 4,64 ; N, 16,88.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE CHIMIQUE DES NITRILES DES DIAZINES

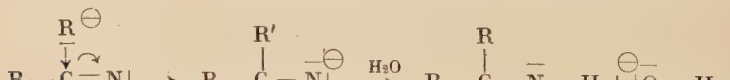
La fonction nitrile possède une forte aptitude réactionnelle due à sa triple liaison ; en particulier elle donne lieu à un grand nombre de réactions d'additions : addition d'eau, d'hydrogène, d'hydracides, d'ammoniac, d'organo magnésiens et même d'hydrocarbures aromatiques.

Ces additions peuvent comporter l'attaque électrophile de la liaison — C ≡ N par un réactif et la stabilisation du carbo-cation formé par une seconde attaque électrophile : un exemple en est fourni par la formation d'imino-ester en milieu chlorhydrique alcoolique (A) ou d'amidines en présence de chlorure d'aluminium et d'amines :



(A)

La triple liaison se prête également à des additions nucléophiles et de nombreuses condensations comportent une attaque par les anions actifs ou par les carbanions : ainsi l'addition d'hydrogène sulfuré, d'hydroxylamine, d'acide azothydrique ou la transformation en cétimines par les organométalliques (B) :



(B)

L'étude chimique des nitriles des diazines préparés dans la première partie se bornera à ces réactions d'additions ioniques et comportera six chapitres : I. Action de l'hydrogène sulfuré. — II. Action de l'hydroxylamine. — III. Action de l'acide azothydrique. — IV. Action de l'acide chlorhydrique et des alcools. — V. Action des amines et du chlorure d'aluminium. — VI. Action des composés organomagnésiens.

I. — Action de l'hydrogène sulfuré sur les nitrites des diazines. Thioamides des diazines.

L'addition d'hydrogène sulfuré aux nitriles aromatiques s'effectue facilement en présence de catalyseurs qui sont généralement basiques ; c'est ainsi que le premier thioamide, le thiobenzamide a pu être préparé par Cahours ([88]) par saturation d'une solution ammoniacale de benzonitrile par l'hydrogène sulfuré.

$$R-C\equiv N + SH_2 \rightarrow R-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!=S\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

La fixation de l'hydrogène sulfuré sur le benzonitrile ne se faisant qu'en présence d'ammoniac, le mécanisme de réaction suivant a été suggéré par Bernthsen ([89]) :

$$C_6H_5CN + SH_2 \rightarrow C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\!=NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\!=NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + SH_2 \rightarrow C_6H_5C\begin{matrix}\diagup\!\!\!=S\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + NH_3$$

Bien qu'il ait été possible, dans quelques cas, d'isoler les amidines, cette interprétation est insuffisante : des thioamides sont encore obtenus lorsque le sulfhydrate d'ammonium est remplacé par des amines alcoylées ; il devrait se former selon ce mécanisme des N-alcoyl thioamides, or il ne s'en produit pas. C'est pourquoi Kindler ([90]) a proposé un autre mécanisme faisant intervenir un produit intermédiaire dérivé de l'addition du sulfhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré sur le nitrile.

En faveur de cette hypothèse, plaide le fait que les sulfhydrates de sodium ou de potassium peuvent aussi être utilisés comme catalyseurs.

Parmi ceux-ci, les plus souvent utilisés sont l'ammoniac, les amines aliphatiques (méthylamine, diméthylamine), les sulfhydrates de sodium ou de potassium et l'éthylate de sodium.

([88]) A. Cahours, *C. R. Acad. Sci.*, 1848, **27**, 239.
([89]) A. Bernthsen, *Annalen*, 1877, **184**, 290 et 1878, **192**, 46.
([90]) K. Kindler, *Liebigs Ann.*, 1923, **431**, 189.

Généralement, la préparation des thioamides s'effectue par chauffage sous pression du nitrile avec une solution alcoolique d'un sulfhydrate mais, dans le cas des nitriles des diazines, le chauffage est inutile et l'addition a lieu facilement à froid ; il suffit de saturer d'ammoniac puis d'hydrogène sulfuré secs une solution du nitrile dans l'éthanol absolu à 0° ; le thioamide précipite dès que la saturation en hydrogène sulfuré est atteinte ou après quelques heures. Pour les thiocarboxamido-3 et -4 pyridazines (I et II) et les thiocarboxamido-2, -4 et -5 pyrimidines (IV, V et VI) les rendements varient de 70 p. 100 à 90 p. 100. Seule l'hydroxy-3 cyano-4 pyridazine ne réagit pas dans ces conditions : dès le début du passage de l'ammoniac anhydre dans la solution éthanolique du nitrile, celui-ci précipite ; après saturation par l'hydrogène sulfuré et repos de 48 heures en glacière, la totalité du nitrile inchangé est récupérée ; l'inertie de ce nitrile semble due à son insolubilité dans les solutions éthanoliques ammoniacales. En effet, l'utilisation d'un autre solvant, la pyridine, selon la technique récente de Fairfull ([91]) a permis de préparer facilement l'hydroxy-3 thiocarboxamido-4 pyridazine (III) avec un rendement de 80 p. 100. Dans cette méthode, l'addition de l'hydrogène sulfuré aux nitriles aromatiques est effectuée dans la pyridine en présence d'une base forte comme la triéthylamine ; la réaction est complète en 2 à 3 heures à la température ambiante. La présence d'une base forte est nécessaire car sans elle la vitesse est très diminuée, la pyridine jouant le rôle de solvant mais intervenant aussi dans l'addition de l'hydrogène sulfuré comme le prouve l'abaissement considérable de la vitesse de réaction si elle est remplacée par le chloroforme.

II. — Action de l'hydroxylamine sur les nitriles des diazines. Amidoximes des diazines.

Les amidoximes dérivent des nitriles par addition des éléments d'une mole d'hydroxylamine au niveau de la triple liaison $-C\equiv N$:

$$R-C\equiv N + NH_2OH \rightarrow \underset{(A)}{R-C(=NOH)-NH_2} \leftrightarrows \underset{(B)}{R-C(=NH)-NHOH}$$

Il existe une forme tautomère (B) hydroxyamidine mais la plupart des réactions et des propriétés générales sont mieux expliquées par la

([91]) A. E. S. Fairfull, J. L. Lowe et D. A. Peak, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1952, 742.

forme amidoxime (A). Ces dérivés peuvent être préparés par action de l'hydroxylamine sur les nitriles, les imino-esters, les amidines et les thioamides, par action de l'ammoniac sur les aldoximes chlorés ou par réduction des hydroxyamidoximes et des acides nitrosoliques mais le procédé le plus simple reste l'addition de l'hydroxylamine aux nitriles.

La technique comporte plusieurs variantes : Tiemann et Kruger ([92])([93]) libèrent l'hydroxylamine dans le milieu par addition de carbonate de sodium à son chlorhydrate et la font digérer avec le nitrile en solution hydroalcoolique à 80° ; le carbonate de sodium peut être remplacé par le sodium ou les hydroxydes de sodium ou de potassium. Il est parfois nécessaire d'opérer à l'ébullition à reflux dans la pyridine aqueuse comme pour les amidoximes de l'acridine ou de poursuivre la réaction sous pression comme dans le cas de la nicotamidoxime ([94]). Enfin, la quantité d'hydroxylamine mise en jeu est variable : Eitner et Weitz, pour préparer des amidoximes grasses à poids moléculaire élevé, utilisent le double de la quantité théorique d'hydroxylamine et prolongent la digestion 25 heures ([95]).

La méthode de Tiemann et Kruger ([92]) ([93]) nous a donné des résultats satisfaisants dans la préparation des amidoximes des diazines la pyrazine-amidoxime (XIII), les pyridazines-amidoximes-3 et -4 (VII et VIII), l'hydroxy-3 pyridazine-amidoxime-4 (IX) et les pyrimidines-amidoximes-2 et -4 (X et XI) sont synthétisées avec des rendements compris entre 76 p. 100 et 92 p. 100, par digestion vers 75° de solutions aqueuses concentrées de mélanges équimoléculaires des nitriles diaziniques avec le chlorhydrate d'hydroxylamine et le carbonate de sodium.

La cyano-5 pyrimidine est le seul nitrile qui ne se transforme pas en amidoxime dans ces conditions : le chauffage à 75° pendant 4,30 h d'un mélange équimoléculaire de cyano-5 pyrimidine, chlorhydrate d'hydroxylamine et carbonate de sodium en solution aqueuse, suivi d'une ébullition à reflux de 1 heure ne donne pas l'amidoxime attendue mais seulement la carboxamido 5 pyrimidine, résultat de l'hydratation du nitrile. L'utilisation d'une autre matière première, la thiocarboxamido-5 pyrimidine (VI) a résolu ce problème : la pyrimidine amidoxime-5 (XII) a pu être obtenue par ébullition à reflux d'une solution hydroalcoolique d'un mélange équimoléculaire de thioamide, chlorhydrate d'hydroxylamine et carbonate de sodium selon un procédé employé par Tiemann ([96]) pour la benzamidoxime et par Spilker ([97]) pour la salicylamidoxime.

([92]) F. Tiemann, *Berichte*, 1884, **17**, 126.
([93]) F. Tiemann et P. Kruger, *Berichte*, 1884, **17**, 1685.
([94]) L. Michaelis, *Berichte*, 1891, **24**, 3439.
([95]) P. Eitner et H. Weitz, *Berichte*, 1893, **26**, 2840.
([96]) F. Tiemann, *Berichte*, 1886, **19**, 1668.
([97]) A. Spilker, *Berichte*, 1889, **22**, 2773.

III. — Action de l'acide azothydrique sur les nitriles des diazines. Tétrazolyldiazines.

L'addition de l'acide azothydrique sur le groupement nitrile a été observée pour la première fois par Hantzch et Vagt ([98]) au cours de la préparation de l'amino-5 tétrazole à partir de l'acide azothydrique et de la cyanamide et la synthèse du tétrazole lui-même fut effectuée quelques années plus tard par action de l'acide azothydrique sur l'acide cyanhydrique ([99]). Il a été montré depuis que cet acide se combinait à un grand nombre de composés possédant une liaison multiple C — hétéroatome : esters cyanoformiques, carbodiimines, cétones, imino-esters, esters et nitriles. Dans ce dernier cas, la réaction n'est pas directe ; selon Von Braun et Keller ([100]), le reste divalent $\rangle NH$ produit par décomposition de l'acide azothydrique par un agent acide se combine avec le nitrile pour former une carbodiimine qui, avec l'acide en excès, donne un aminotétrazole substitué :

$$R-C\equiv N + \rangle NH \rightarrow R-C\begin{matrix}=NH\\ -N\end{matrix}\rangle \rightarrow HN=C=NR$$

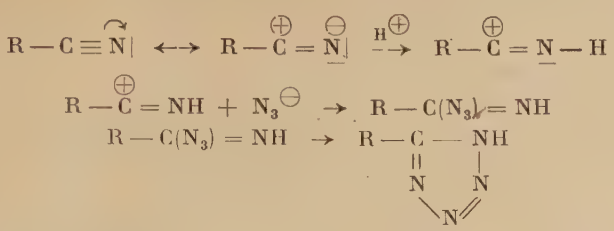
$$HN=C=NR + N_3H \rightarrow H_2N-C(=N-R)-N=N-N=N$$

Ce mécanisme n'est pas satisfaisant et en particulier il laisse inexpliquée la formation des tétrazoles non aminés ; pour Finnegan, Henry et Lofquist ([101]), le mécanisme général de la réaction semble être une attaque nucléophile de l'ion azide sur le carbone du groupe nitrile, suivie d'une cyclisation de l'iminoazide en tétrazole ; une charge positive $\delta+$ sur le carbone est indispensable à la réalisation de l'attaque par l'ion azide car les facteurs qui augmentent cette charge améliorent la vitesse de réaction : c'est le cas des catalyseurs acides comme l'acide azothydrique lui-même ou des acides de Lewis. Le blocage par un agent acide du doublet libre de la forme dipolaire du nitrile autorise

---

([98]) A. Hantzsch et A. Vagt, *Liebigs Ann.*, 1901, **314**, 339.
([99]) O. Dimroth et G. Fester, *Berichte*, 1910, **43**, 2219.
([100]) J. von Braun et W. Keller, *Berichte*, 1932, **65**, 1677.
([101]) W. G. Finnegan, R. A. Henry et R. Lofquist, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 3908.

l'obtention d'un carbo-cation actif ce qui facilite l'approche de l'ion azide :



Parmi les méthodes récentes d'obtention des tétrazoles monosubstitués, nous avons choisi la méthode de Mihina et Herbst ([102]) consistant en un chauffage en tube scellé à 150° d'un mélange du nitrile diazinique avec l'azothydrate de sodium, l'acide acétique et l'isopropanol ; elle présente l'inconvénient d'être très longue (4 à 5 jours) mais donne de bons rendements (60 à 90 p. 100) dans la préparation des (tétrazolyl-5′)-3 et -4 pyridazines (XIV et XV), de l'hydroxy-3 (tétrazolyl-5′)-4 pyridazine (XVI) et des (tétrazolyl-5′) 2 et -4 pyrimidines (XVII et XVIII). Par contre, pour la (tétrazolyl-5′)-5 pyrimidine (XIX) les rendements sont inférieurs à 5 p. 100 et ce tétrazole n'a pu être préparé avec des rendements satisfaisants qu'au moyen de la technique de Finnegan, Henry et Lofquist ([101]), d'ailleurs plus simple et plus pratique que la précédente puisqu'il suffit de chauffer la cyano-5 pyrimidine avec l'azothydrate d'ammonium pendant 7 heures à 125°-130° au sein du diméthylformamide.

IV. — Action de l'acide chlorhydrique et des alcools sur les nitrites des diazines. Imino-esters et amidines des diazines.

Pinner a décrit dès 1877 ([103]) la synthèse d'amidines non substituées à partir des nitriles par l'intermédiaire des imino-esters : le nitrile est dissous ou mis en suspension dans un alcool anhydre et traité par un excès d'acide chlorhydrique sec puis le chlorhydrate de l'imino-ester, soumis à l'action de l'ammoniac en solution alcoolique, forme le chlorhydrate d'amidine :

([102]) J. S. Mihina et R. M. Herbst, *Journ. Org. Chem.*, 1950, **15**, 1082.
([103]) A. Pinner et F. Klein, *Berichte*, 1877, **10**, 1889.

$$R-C\equiv N + R'OH + ClH \rightarrow R-C\begin{matrix}NH_2^+\\OR'\end{matrix}, Cl^- \qquad (A)$$

$$R-C\begin{matrix}NH_2^+\\OR'\end{matrix}, Cl^- + NH_3 \rightarrow R-C\begin{matrix}NH_2^+\\NH_2\end{matrix}, Cl^- + R'OH \qquad (B)$$

La méthode est très générale : des alcools autres que l'éthanol ont été utilisés et l'acide bromhydrique peut remplacer l'acide chlorhydrique ; seuls les nitriles acylés comme les cyanures d'acétyle ou de benzyle ne se prêtent pas à cette réaction ni certains nitriles aromatiques ortho-substitués tels l'ortho-tolunitrile, le nitro-2 méthyl-4 benzonitrile ou l'amino-2 méthyl-4 benzonitrile ; l'absence de réactivité est due, chez ces derniers, à un empêchement stérique. Bien que la présence de fonctions basiques puisse empêcher la formation d'imino-ester comme l'ont constaté Goldberg et Kelly ([104]) le nitrile se séparant du milieu à l'état de chlorhydrate qui ne réagit plus, les nitriles diaziniques se prêtent facilement à cette addition électrophile. Les imino-esters des diazines se sont montrés très stables même à l'état de bases, forme sous laquelle ils ont rarement été décrits ([105]) puisqu'ils sont le plus souvent obtenus et utilisés à l'état de chlorhydrates. Les chlorhydrates des imino-esters des diazines sont préparés par la méthode classique de Pinner ([103]) et les bases sont déplacées de leurs sels sous l'action de l'ammoniac anhydre à — 15°, selon une méthode déjà utilisée par Delaby, Reynaud et Berçot ([106]) dans la synthèse de quelques imino-thénoates :

$$R-C\begin{matrix}NH_2^+\\OR'\end{matrix}, Cl^- + NH_3 \rightarrow R-C\begin{matrix}NH\\OR'\end{matrix} + NH_4Cl \qquad (C)$$

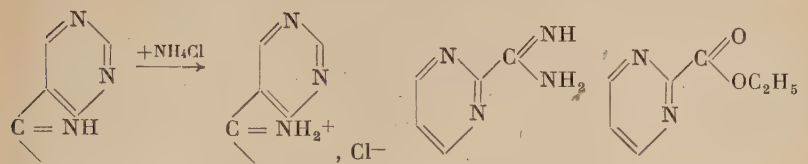
La réalisation de cette opération à très basse température évite la formation de chlorhydrates d'amidines selon l'équation B, l'ammoniac ne jouant que le rôle d'une base forte déplaçant une base plus faible.

Les imino-esters des diazines sont des solides blancs, stables, cristallisables dans les solvants usuels et facilement sublimables sous 0,01 mm sans décomposition. Le pyrazinimidate d'éthyle (XXIV), les pyridazine-carboximidate de méthyle-3 et -4 (XX et XXI) et le pyrimidine-carboximidate d'éthyle-4 (XXII) sont préparés de cette manière.

Le pyrimidine-carboximidate d'éthyle-5 (XXIII) est particulièrement stable : 50 p. 100 en sont récupérés après chauffage en solution alcoolique ammoniacale, le reste se transformant en chlorhydrate

([104]) A. A. Goldberg et W. Kelly, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1947, 637.
([105]) H. J. Barber et R. Slack, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1607.
([106]) R. Delaby, P. Reynaud et P. Bercot, *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 125.

d'amino-5 pyrimidine (XXV) ; celui-ci peut aussi être obtenu par chauffage de l'imino-ester base avec le chlorure d'ammonium dans l'éthanol :



XXIII XXV XXVI XXVII

Seuls les imino-esters de la pyrimidine en position -2 n'ont pu être préparés de cette manière, la réaction ne produisant qu'un mélange d'amidino-2 pyrimidine (XXVI) et carboxamido-2 pyrimidine.

Diverses réactions secondaires peuvent limiter la méthode de Pinner, comme la décomposition en présence de traces d'eau qui est accélérée par les ions H et qui produit des esters (équation D) ; ainsi la formation d'esters comme la carbéthoxy-2 pyrimidine (XXVII), les carbométhoxy-3 et -4 pyridazines et la carbéthoxy-4 pyrimidine est observée au cours de la préparation des imino-esters :

$$R-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown OR'\end{matrix} + H_2O \rightarrow R-COOR' + NH_3 \qquad (D)$$

De même, la décomposition spontanée des sels d'esters imidiques selon l'équation E explique la formation de quantités parfois importantes d'amides isolés en même temps que les imino-esters : pyrazinamide, carboxamido-3 pyridazine et carboxamido-4 pyrimidine :

$$R-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH_2^+ \\ \diagdown OR'\end{matrix}, Cl^- \rightarrow RCONH_2 + R'Cl \qquad (E)$$

Le rôle important de ces réactions secondaires se reflète dans les rendements en imino-esters qui sont parfois médiocres.

V. — Addition d'amines aux nitriles des diazines. Amidines N-monosubstituées des diazines.

Jusqu'en 1946, aucune méthode de préparation pratique, en dehors de la méthode de Pinner, ne permettait d'obtenir directement les amidines N-monosubstituées à partir des nitriles ; c'est alors que débutèrent les travaux de l'école anglaise d'Oxley, Partridge et Short qui devaient finalement mettre au point toute une gamme de synthèses des amidi-

nes, non seulement à partir des nitriles mais aussi à partir des acides carboxyliques et des amides N-monosubstitués ([107]) ([108]).

La fixation des amines sur les nitriles est effectuée soit par l'intermédiaire de sels d'arylammonium ([109]) ([110]) ([111]), soit au moyen d'halogénures d'amino-magnésium substitués ([112]), soit directement en présence de catalyseurs du type Friedel et Crafts ([113]). Nous avons choisi et utilisé très largement ce dernier procédé pour la synthèse des amidines N-monosubstituées des diazines :

$$R-C\equiv N + R'NH_2 \xrightarrow{AlCl_3} R-C\begin{matrix}=NH\\ -NHR'\end{matrix}$$

Oxley, Partridge et Short, voulant réaliser la synthèse d'amidines libres ou substituées par addition directe d'ammoniac ou d'amines sur les nitriles ont mis à profit des catalyseurs de type Friedel-Crafts, tels les chlorures d'aluminium de zinc, de fer ou d'étain pour les raisons suivantes : les rares nitriles connus qui se combinent directement à l'ammoniac ou aux amines contiennent des groupes à effet électromère négatif activant leur capacité d'addition ; ainsi le cyanotartronate d'éthyle $\begin{matrix}HO\\ NC\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}$ se condense à — 17° avec la diéthylamine la di-*n*-propylamine et la benzylamine ([114]). Il semblait donc probable que la réactivité des nitriles puisse être stimulée, comme celle des composés à groupement carbonyle, par des catalyseurs usuels des réactions électrophiles tel le chlorure d'aluminium ; en effet, celui-ci en se fixant sur l'azote lié au carbone, détermine la formation d'un carbocation par le déplacement d'un doublet de liaison π et le carbo-cation se stabilise par une seconde attaque électrophile sur l'amine :

$$R-C\equiv N \longleftrightarrow R-\overset{\oplus}{C}=\overset{\ominus}{N}| \leftarrow Al(\overline{Cl}|)_3 \xrightarrow[A_E]{} R-\overset{\oplus}{C}=\overset{\ominus}{N}(|\overline{Cl})-Al(|\overline{Cl})_2-\overline{Cl}|$$

([107]) P. Oxley, M. W Partridge, T. D. Robson et W. F. Short, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1946, 763.

([108]) P. Oxley, D. A. Peak et W. F. Short, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1948, 1618.

([109]) P. Oxley et W. F. Short, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1946, 147.

([110]) P. Oxley et W. F. Short, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1947, 382.

([111]) P. Oxley, M. W. Partridge et W. F. Short, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1948, 303.

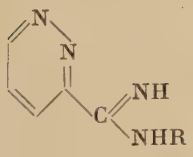
([112]) R. P. Hullin, J. Miller et W. F. Short, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1947, 394.

([113]) P. Oxley, M. W. Partridge et W. F. Short, *Journ. Chem. Soc.* (Londres), 1947, 1110.

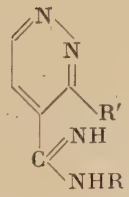
([114]) R. J. Curtiss et L. F. Nickell, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1913, **35**, 887.

D'un autre côté, le chlorure d'aluminium et les agents électrophiles similaires donnent facilement des ammines avec l'ammoniac et les amines, ce qui réduit leur efficacité, laquelle est en outre conditionnée par la solubilité de ces complexes dans le milieu ; c'est ainsi que le fluorure de bore ne catalyse pas l'addition de la cyclohexylamine sur le benzonitrile à cause de la formation d'une monoammine très stable. Dans leur mode opératoire, Oxley et ses collaborateurs laissent certains points imprécis : après l'addition du catalyseur au mélange fondu de nitrile et d'amine qui déclenche une réaction exothermique, le mélange est refroidi aussitôt et l'amidine extraite, ou bien le chauffage est poursuivi durant un temps variable. Les raisons du choix de l'une ou l'autre de ces deux méthodes ne sont pas données et leurs avantages respectifs ne sont pas mis en évidence. Il semble néanmoins que la prolongation du chauffage ait l'inconvénient de favoriser la formation d'amidines N,N'-disubstituées.

L'application systématique du chlorure d'aluminium à la synthèse des amidines des diazines nous a permis de constater, en tous les cas, que les meilleurs rendements sont atteints lorsque le mélange n'est pas chauffé après l'addition complète du catalyseur. Il suffit de porter le mélange nitrile-amine à une température suffisante pour qu'une réaction exothermique se développe avec assez d'ampleur dès les premières additions de chlorure d'aluminium et d'assurer ensuite une montée régulière de la température par addition du reste du catalyseur tout en homogénéisant le milieu par agitation à la main avec un thermomètre. Dans la plupart des cas, les trois réactifs sont mis en œuvre en proportions équimoléculaires, un excès d'amine ou de catalyseur ne favorisant pas les rendements. Cette méthode a permis la synthèse des amidines N-monosubstituées de la pyridazine en position -3 (XXVIII) et -4 (XXIX et XXX), de la pyrimidine en position -2 (XXXI) et -4 (XXXII) et de la pyrazine (XXXIV).

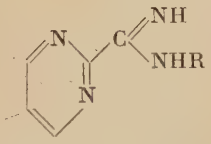


XXVIII

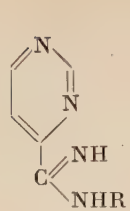


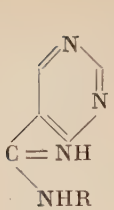
R' = H XXIX

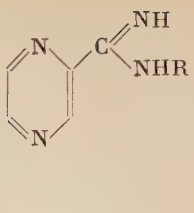
R' = OH XXX



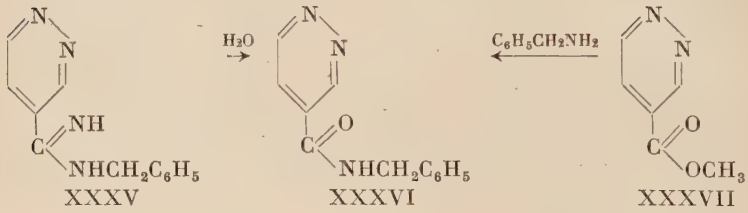
XXXI


XXXII


XXXIII


XXXIV

Une exception est notée lors de l'addition de la benzylamine sur la cyano-4 pyridazine : ce n'est pas la N-benzylamidino-4 pyridazine attendue (XXXV) qui est isolée, mais un mélange, séparé par chromatographie, de carboxamido-4 pyridazine et de N-benzylcarboxamido-4 pyridazine (XXXVI), la première provenant de l'hydratation d'une partie du nitrile et la seconde de l'hydrolyse partielle de l'amidine :


XXXV XXXVI XXXVII

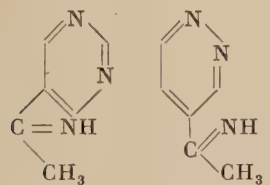
elle est identifiée à l'aide du point de fusion mélangé avec la N-benzylcarboxamido-4 pyridazine préparée par amidification de la carbométhoxy-4 pyridazine (XXXVII) par la benzylamine.

Par contre, cette méthode générale de synthèse des amidines des diazines est inutilisable sous cette forme, dans le cas des amidino-5 pyrimidines (XXXIII). Sous l'action conjuguée de la chaleur et du chlorure d'aluminium, la cyano 5 pyrimidine, moins stable que les autres nitriles diaziniques, se polymérise en donnant naissance à des gommes et à des résines insolubles dans la plupart des solvants et les rendements en amidine sont pratiquement nuls. Ils le restent si la condensation est opérée par ébullition à reflux dans un solvant comme le benzène ou si le chlorure d'aluminium est remplacé par le chlorure de zinc. Les amidines de cette série n'ont pu être obtenues que par une ébullition à reflux dans le sulfure de carbone du mélange nitrile-amine-chlorure d'aluminium et encore les rendements restent-ils médiocres.

VI. — Action des composés organo-magnésiens sur les nitriles des diazines. Cétones, cétimines et amides N,N-disubstitués des diazines.

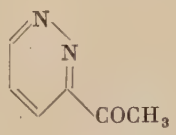
Les divers nitriles diaziniques présentent des différences de comportement assez marquées vis-à-vis des deux organo-magnésiens étudiés : l'iodure de méthyl-magnésium et le bromure de N,N-diéthylaminomagnésium. Les cyano-3 pyridazine, cyano-4 pyrimidine et cyano-pyrazine réagissent avec l'iodure de méthyl-magnésium pour donner les acétyl-3 pyridazine (LXXX), acétyl-4 pyrimidine (LXXXI) et acétyl-2 pyrazine.

Par contre, avec la cyano-4 pyridazine et la cyano-5 pyrimidine, bien que la décomposition des complexes magnésiens par l'eau soit effectuée dans les mêmes conditions, ce ne sont pas les cétones qui sont obtenues mais les cétimines, l'hydrolyse restant incomplète :

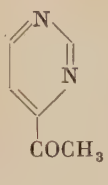


LXXXIII

LXXXIV



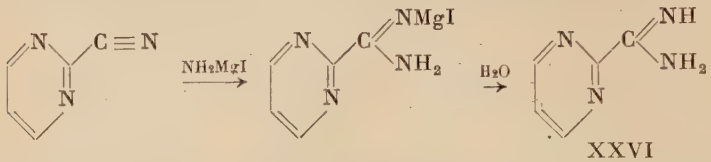
LXXX



LXXXI

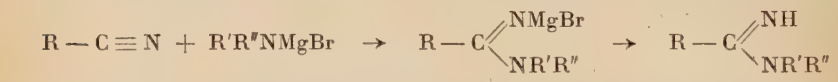
L'(éthanimino-1')-4 pyridazine (LXXXIV) et l'(éthanimino-1')-5 pyrimidine (LXXXIII) sont des solides blancs bien cristallisés et stables ; la première est sublimable à 80° sous 0,01 mm sans décomposition. Habituellement, les cétimines sont aisément hydrolysées à froid par les acides étendus en cétones ; pourtant ces deux cétimines se sont montrées particulièrement réfractaires à l'hydrolyse aussi bien par l'acide chlorhydrique que par l'acide nitreux ou l'hydroxyde de sodium dans diverses conditions : à froid les cétimines sont récupérées en plus ou moins grande proportion et à chaud elles sont dégradées, sans doute avec ouverture du cycle, mais sans donner naissance en aucun cas aux cétones. Quant à la cyano-2 pyrimidine, son comportement est totalement différent ; des produits de sa réaction avec l'iodure de méthyl-magnésium est isolé un corps jaune fluorescent, instable, non caractérisé et de l'amidino-2 pyrimidine (XXVI) dont le mécanisme de formation reste obscur. Récemment, Hullin, Miller et Short ([112]) ont préparé, avec un faible rendement, la benzamidine par action de

l'iodure de méthyl-magnésium sur le benzonitrile ; pour expliquer la présence de l'amidino-2 pyrimidine, nous pouvons imaginer une réaction analogue mais encore nous faut-il admettre la formation dans le milieu d'ammoniac en concentration suffisante pour transformer l'iodure de méthyl-magnésium en iodure d'amino-magnésium :

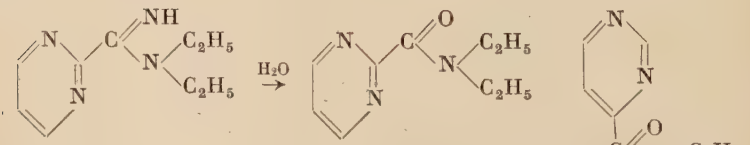


XXVI

L'utilisation, dans la synthèse des amidines, des complexes produits à partir d'alcoyl- ou d'aryl-nitriles et d'halogénures d'amino-magnésium est due à Hullin, Miller et Short ([112]) ; la méthode a été mise à profit par Lorz et Baltzly ([115]) dans la synthèse d'amidines de la quinoléine :



Le remplacement d'un alcoyle par un aryle dans les halogénures d'amino-magnésium abaissant fortement le rendement, cette méthode est surtout applicable aux N,N-dialcoylamidines. Nous l'avons employée pour tenter d'obtenir les N,N-diéthylamidino-2 et -4 pyrimidines mais tout comme la N-benzylamidino-4 pyridazine, ces amidines sont particulièrement sensibles à l'hydrolyse qui les transforme en N,N-diéthylcarboxamido-2 pyrimidine (LXXXV) et N,N-diéthylcarboxamido-4 pyrimidine (LXXXVI) :



LXXXV LXXXVI

En même temps que ces dérivés sont isolés des amides non substitués ainsi que de l'amidino-2 pyrimidine (XXVI), comme dans la réaction de la cyano-2 pyrimidine avec l'iodure de méthyl-magnésium. Les autres nitriles essayés, tels la cyano-4 pyridazine et la cyano-5 pyrimidine ne réagissent pas avec le bromure de N,N-diéthylaminomagnésium.

([115]) E. Lorz et R. Baltzly, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1904.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1° Thioamides des diazines.

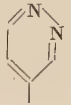
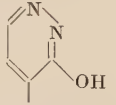
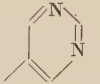
Thiocarboxamido-4 pyridazine (II). — Une solution de 1 g de cyano-4 pyridazine (0,0095 mole) dans 14 ml d'éthanol absolu, refroidie à 0°, est saturée d'ammoniac anhydre puis d'hydrogène sulfuré sec ; 20 minutes après le début du passage de ce dernier le thioamide commence à précipiter. Après un contact de 16 h en glacière, le précipité orangé clair est recueilli, séché sur hydroxyde de sodium et recristallisé dans l'éthanol à 96° ; paillettes orangé clair. F : 214°-215°, p : 1,18 g. Rdt : 90 p. 100. Par sublimation à 160° sous 0,01 mm, le thioamide se décompose en cyano-4 pyridazine. La thiocarboxamido-3 pyridazine (I) et les thiocarboxamido-2,- 4 et -5 pyrimidines (IV, V et VI) sont préparées de manière identique ; tous ces thioamides sont très colorés en jaune ou en rouge, solubles dans le méthanol, l'éthanol et l'éthylène-glycol ; les procédés de purification et les analyses sont portés dans le tableau II.

Hydroxy-3 thiocarboxamido-4 pyridazine (III). — 1 g d'hydroxy-3 cyano-4 pyridazine (0,0082 mole) dissous partiellement dans un mélange de 10 ml de pyridine anhydre et 0.83 g de triéthylamine anhydre (0,0082 mole), refroidi dans la glace est traité par un courant d'hydrogène sulfuré sec jusqu'à saturation ; le nitrile se dissous complètement et la solution se colore en rouge brun ; après un repos de 16 h en glacière, le précipité jaune orangé est recueilli et séché ; une seconde fraction de thioamide précipite par dilution du filtrat avec 15 ml d'eau. Il est purifié par sublimation à 210° sous 0,01 mm. p : 1,14 g. Rdt : 89 p. 100.

2° Amidoximes des diazines.

Pyrazine-amidoxime-2 (XII). — 517 mg de cyano-pyrazine (0,0049 mole) délayés dans 0,5 ml d'eau vers 40° sont additionnés de 0,34 g (0,0049 mole) de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 1 ml d'eau puis 1,45 g de carbonate disodique (0,0049 mole) dissous dans 7 ml d'eau ; un précipité jaune apparaît rapidement et la réaction est complétée par chauffage sur le bain-marie à 70°-75° pendant 1,30 h ; après un repos de 16 h en glacière, l'amidoxime est essorée, lavée à l'eau froide, séchée et purifiée par sublimation à 125°-130° sous 0,01 mm ; cristaux jaune clair. p : 0,51 g. F : 185°-186°, solubles dans le méthanol, l'éthanol, l'éthylène-glycol, peu dans l'eau.

TABLEAU II. — *Thioamides :* R — $CSNH_2$.

N°	R	F	Rdt p. 100	Formule brute	Poids moléculaire	C p. 100		H p. 100		S p. 100		Observations
						Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
I		168°	70	$C_5H_5N_3S$	139,11	43,17	43,08	3,62	3,79	23,00	23,19	(*a*)
II		214°	90	$C_5H_5N_3OS$	139,11	43,17	43,24	3,62	3,92	23,00	23,31	(*b*)
III		305°	89	$C_5H_5N_3S$	155,11	38,71	38,68	3,25	3,41	20,63	20,62	(*c*)
IV		225°	78	$C_5H_5N_3S$	139,11	43,17	43,13	3,62	3,89	23,00	23,24	(*d*)
V		236°	91	$C_5H_5N_3S$	139,11	43,17	43,38	3,62	3,90	23,00	23,28	(*e*)
VI		170°	89	$C_5H_5N_3S$	139,11	43,17	43,20	3,62	3,57	23,00	23,09	(*f*)

(*a*) Cristaux jaunes, cristallisables dans l'éthanol, sublimables à 150° sous 0,01 mm ; (*b*) paillettes orangé, cristallisables dans l'éthanol ; (*c*) cristaux rouges, sublimables à 210° sous 0,01 mm ; (*d*) cristaux rouge clair, sublimables à 190° sous 0,01 mm ; (*e*) cristaux jaunes, sublimables à 160° sous 0,01 mm ; (*f*) cristaux jaune foncé, cristallisables dans l'éthanol, sublimables à 160° sous 0,01 mm.

Les pyridazines-amidoximes-3 (VII), la pyridazine-amidoxime-4 (VIII), l'hydroxy-3 pyridazine-amidoxime-4 (IX) et la pyrimidine-amidoxime-4 (XI) sont préparées de manière identique ; pour la pyrimidine-amidoxime-2, le chauffage est prolongé pendant 2,30 h. Dans la préparation de l'hydroxy-3 pyridazine-amidoxime-4, une fraction seulement précipite de la solution par refroidissement, le reste est obtenu par acidification des eaux mères à l'acide acétique à *p*H 4.

Pyrimidine-amidoxime-5 (XII). — Un mélange de 0,5 g de thiocarboxamido-5 pyrimidine (0,0035 mole), 0,25 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (0,0035 mole) et 1 g de carbonate disodique (0,0035 mole) est chauffé à reflux 8 h dans 15 ml d'éthanol additionné de 8 ml d'eau ; de l'hydrogène sulfuré se dégage au cours de la réaction ; la solution est concentrée à faible volume et abandonnée 24 heures en glacière ; les cristaux blancs d'amidoxime sont essorés, séchés et purifiés par sublimation à 160° sous 0,01 mm. Toutes ces amidoximes sont solubles dans le méthanol, l'éthanol, l'éthylène-glycol et peu solubles dans l'eau. Les analyses sont indiquées dans le tableau III.

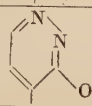
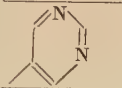
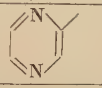
3° Tétrazolyl-diazines.

(Tétrazolyl-5')-3 pyridazine (XIV). — Un mélange de 0,9 g de cyano-3 pyridazine (0,0085 mole), 0,65 g d'azothydrate de sodium (0,0093 mole), 1,8 ml d'acide acétique et 3 ml d'isopropanol est chauffé 108,30 h en tube scellé à 150°. Après un repos de 16 h en glacière, le précipité formé est essoré, séché et dissous dans 10 ml d'eau ; l'acidification à l'acide chlorhydrique à 10 p. 100 précipite le tétrazole qui est recueilli et purifié par sublimation à 210° sous 0,01 mm. p : 1,14 g ; cristaux légèrement jaunes. F : 307°-308°, peu solubles dans le chloroforme, solubles dans le méthanol, l'éthanol et l'acétate d'éthyle. Rdt : 90 p. 100.

Tous les autres tétrazoles, sauf la (tétrazolyl-5')-5 pyrimidine, sont préparés par chauffage à 150° dans les mêmes conditions ; seule la durée de la réaction varie : 108,30 h pour la (tétrazolyl-5')-4 pyrimidine (XV), 103 h pour l'hydroxy-3 (tétrazolyl-5')-4 pyridazine (XVI) et 105 h pour les (tétrazolyl-5')-2 et -4 pyrimidines (XVII et XVIII).

(Tétrazolyl-5')-5 pyrimidine (XIX). — Une solution de 1 g de cyano-5 pyrimidine (0,0095 mole), 0,7 g d'azothydrate de sodium (0,0104 mole) et 0.57 g de chlorure d'ammonium (0,0104 mole) dans 13 ml de diméthylformamide est chauffée avec agitation à 125°-130° pendant 7 h. Le solvant est éliminé par chauffage sous 15 mm et

TABLEAU III. — *Amidoximes des diazines* $R-C\begin{matrix}NOH\\NH_2\end{matrix}$.

N°	R	F	Rdt p. 100	Formule brute	Poids moléculaire	C p. 100		H p. 100		N p. 100		Observations
						Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
VII		240°	90	$C_5H_6N_4O$	138,13	43,47	43,62	4,38	4,68	40,56	40,84	(*a*)
VIII		209°	85	$C_5H_6N_4O$	138,13	43,47	43,75	4,38	4,50	40,56	40,27	(*b*)
IX		232°	80	$C_5H_6N_4O_2$	154,13	38,96	38,81	3,92	4,17	36,35	36,09	(*c*)
X		262°	74	$C_5H_6N_4O$	138,13	43,47	43,64	4,38	4,58	40,56	40,86	(*d*)
XI		186°	92	$C_5H_6N_4O$	138,13	43,47	43,75	4,38	4,50	40,56	40,27	(*e*)
XII		165°	23	$C_5H_6N_4O$	138,13	43,47	43,54	4,38	4,60	40,56	40,60	(*f*)
XIII		185°	76	$C_5H_6N_4O$	138,13	43,47	43,56	4,38	4,63	40,56	40,47	(*g*)

(*a*) Cristaux jaune clair, sublimables à 180°-190° sous 0,01 mm ; (*b*) cristaux légèrement jaunes, sublimables à 155° sous 0,01 mm ; (*c*) cristaux jaunes, cristallisables dans l'éthanol ; (*d*) cristaux jaune clair, sublimables à 180° sous 0,01 mm ; (*e*) cristaux très légèrement jaunes, sublimables à 140° sous 0,01 mm ; (*f*) cristaux blancs sublimables à 150°-160° sous 0,01 mm ; (*g*) cristaux jaune clair, sublimables à 130° sous 0,01 mm.

le résidu solide est dissous dans 8 ml d'eau ; le tétrazole précipite par acidification à l'acide chlorhydrique à 10 p. 100 et il est purifié par sublimation à 220° sous 0,01 mm, p : 0,872 g, cristaux blancs. F : 257°. Les analyses et les constantes des tétrazoles sont portées dans le tableau IV.

4° Imino-esters et amidines non substituées des diazines.

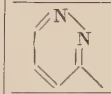
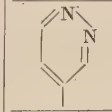
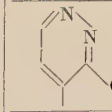
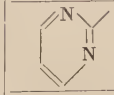
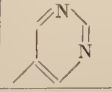
Pyrazinimidate d'éthyle (XXIV). — Une solution de 1 g de cyanopyrazine (0,0095 mole) dans 5 ml d'éthanol absolu est refroidie à 0° et saturée de gaz chlorhydrique sec ; le chlorhydrate d'imino-ester commence à précipiter au bout de 15 minutes ; l'acide chlorhydrique et l'éthanol en excès sont éliminés sous vide à froid et le solide blanc est lavé plusieurs fois à l'éther qui entraîne quelques milligrammes de pyrazinamide. Une suspension du chlorhydrate d'imino-ester dans 5 ml d'éthanol absolu est refroidie à — 15° et saturée d'ammoniac sec ; la solution ammoniacale est versée dans 3 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium refroidie à 0° ; l'extraction à l'éther fournit l'imino-ester base mélangé à un peu de pyrazinamide ; il est purifié par sublimation à 50° sous 0,01 mm ; cristaux blancs. F : 49°-50°, p : 0,84 g, solubles dans l'éther, l'éthanol, l'eau. Rdt : 58 p. 100.

Pyrimidine-carboximidate d'éthyle-4 (XXII). — 1 g de cyano-4 pyrimidine (0,0095 mole) est traité de la même manière que la cyanopyrazine ; la solution ammoniacale d'imino-ester est versée dans 4 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium refroidie à 0° après 2 heures de repos en glacière, le précipité formé est essoré : il est constitué par de la carboxamido-4 pyrimidine. F : 197° (p : 0,228 g). Le pyrimidine-carboximidate d'éthyle-4 (XXII) est obtenu par extraction des eaux mères à l'éther.

Le pyridazine-carboximidate de méthyle-4 (XXI) et le pyridazine-carboximidate de méthyle-3 (XX) sont préparés comme le pyrazinimidate d'éthyle ; dans le deuxième cas, de la carboxamido-3 pyridazine. F : 182° est également isolée.

Pyrimidine-carboximidate d'éthyle-5 (XXIII) **et amidino-5 pyrimidine** (XXV). — La solution ammoniacale d'imino-ester préparée comme les précédentes à partir de 1 g de cyano-5 pyrimidine (0,0095 mole) est évaporée à sec sous vide et le résidu blanc constitué par un mélange de chlorure d'ammonium, chlorhydrate d'amidino-5 pyrimidine et pyrimidine-carboximidate d'éthyle-5 est épuisé à l'éther qui n'entraîne que ce dernier, cristaux blancs, p : 0,634 g. F : 87°, solubles dans le chloroforme et l'éthanol, sublimables à 90° sous

TABLEAU IV. — *Tétrazolyl-diazines* R — C(=N—N=N—NH)

N°	R	F	Rdt p. 100	Formule brute	Poids moléculaire	C p. 100		H p. 100		N p. 100		Observations
						Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
XIV		307°	90	$C_5H_4N_6$	148,13	40,54	40,23	2,72	2,97	56,74	56,88	(*a*)
XV		237°	85	$C_5H_4N_6$	148,13	40,54	40,29	2,72	2,90	56,74	56,48	(*b*)
XVI		331°	88	$C_5H_4N_6O$	164,13	36,59	36,60	2,45	2,70	51,20	51,23	(*c*)
XVII		233°	60	$C_5H_4N_6$	148,13	40,54	40,60	2,72	2,61	56,74	56,95	(*d*)
XVIII		266°	89	$C_5H_4N_6$	148,13	40,54	40,68	2,72	2,99	56,74	57,12	(*e*)
XIX		257°	62	$C_5H_4N_6$	148,13	40,54	40,57	2,72	2,95	56,74	57,03	(*f*)

(*a*) Cristaux jaunes, sublimables à 210° sous 0,01 mm ; (*b*) cristaux blancs, recristallisables dans l'éthanol ; (*c*) cristaux blancs, sublimables à 240° sous 0,01 mm ; (*d*) cristaux blancs, sublimables à 200° sous 0,01 mm ; (*e*) cristaux légèrement jaunes, sublimables à 190° sous 0,01 mm ; (*f*) cristaux blancs, recristallisables dans l'eau, sublimables à 220° sous 0,01 mm.

0,01 mm. Le chlorhydrate d'amidino-5 pyrimidine est purifié par recristallisation dans l'éthanol. p : 0,607 g ; cristaux blancs, solubles dans le méthanol et l'eau. F : 213°. Il est obtenu aussi par chauffage à reflux pendant 1 heure de 0,545 g de pyrimidine-carboximidate d'éthyle-5 (0,0036 mole) et de 0,19 g de chlorure d'ammonium (0,0036 mole) dans un mélange de 9 ml d'éthanol et 1 ml d'eau.

Anal. ($C_5H_7N_4Cl$: 158,60) : Calc. p. 100 : C, 37,86 ; H, 4,44 ; N, 35,33. — Tr. : C, 37,88 ; H, 4,19 ; N, 35,12.

Amidino-2 pyrimidine (XXVI). — Le chlorhydrate de pyrimidine-carboximidate d'éthyle-2, préparé de la manière habituelle à partir de 1 g de cyano-2 pyrimidine (0,0095 mole), est lavé plusieurs fois à l'éther qui entraîne quelques milligrammes de carbéthoxy-2 pyrimidine (XXVII) ; l'ester est purifié par sublimation à 50° sous 0,01 mm ; petits cristaux blancs. F : 64°-65°, solubles dans le chloroforme, l'éthanol et le méthanol.

Anal. ($C_7H_8N_2O_2$: 152,15) : Calc. p. 100 : C, 55,26 ; H, 5,30 ; N, 18,41. — Tr. : C, 55,50 ; H, 5,65 ; N, 18,15.

Le chlorhydrate d'imino-ester est mis en suspension dans 5 ml d'éthanol anhydre et traité pendant 25 minutes par un courant d'ammoniac sec ; la solution est concentrée au bain-marie et le précipité de chlorhydrate d'amidino-2 pyrimidine est essoré et séché ; après dissolution dans quelques millilitres d'eau glacée et alcalinisation à l'hydroxyde de sodium à 20 p. 100, l'amidine base est extraite à l'éther ; elle est purifiée par sublimation à 65° sous 0,01 mm : petits cristaux blancs, solubles dans le chloroforme, le méthanol et l'éthanol.

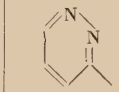
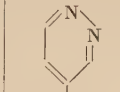
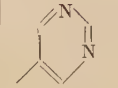
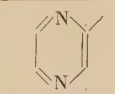
Anal. ($C_5H_6N_4$: 122,13) : Calc. p. 100 : C, 49,17 ; H, 4,95 ; N, 45,88. — Tr. : C, 49,46 ; H, 5,25 ; N, 45,61.

Les analyses et les constantes des imino-esters sont portées dans le tableau V.

5° Amidines N-monosubstituées des diazines.

I. **Méthode générale de synthèse utilisée pour toutes les amidines sauf pour les amidino-5 pyrimidines.** — Le nitrile diazinique (0,0085 à 0,036 mole) est fondu dans un tube large avec une quantité équimoléculaire d'amine aromatique, arylaliphatique ou hétérocyclique, à des températures variant de 30° à 75° et le chauffage est interrompu ; une quantité équimoléculaire de chlorure d'aluminium fraîchement sublimé et finement pulvérisé est ajoutée par petites portions tandis que l'homogénéisation est assurée par agitation du mélange à la main avec

TABLEAU V. — *Imino-esters des diazines* $R-C\begin{matrix}=NH\\ -OR'\end{matrix}$.

N°	R	R′	F	Rdt p. 100	Formule brute	Poids moléculaire	C p. 100		H p. 100		N p. 100		Observations
							Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
XX		CH_3	79°-80°	28	$C_6H_7N_3O$	137,14	52,54	52,81	5,15	5,40	30,64	30,39	(*a*)
XXI		CH_3	102°-103°	29	$C_6H_7N_3O$	137,14	52,54	52,51	5,15	5,39	30,64	30,60	(*b*)
XXII		C_2H_5	29°-30°	56	$C_7H_9N_3O$	151,17	55,61	55,54	6,00	5,94	27,80	27,84	(*c*)
XXIII		C_2H_5	87°	44	$C_7H_9N_3O$	151,17	55,61	55,60	6,00	5,88	27,80	27,96	(*d*)
XXIV		C_2H_5	49°-50°	58	$C_7H_9N_3O$	151,17	55,61	55,69	6,00	6,15	27,80	28,04	(*e*)

(*a*) Cristaux blancs, sublimables à 70° sous 0,01 mm, cristallisables dans l'éther ; (*b*) cristaux blancs, sublimables à 90° sous 0,01 mm ; (*c*) cristaux blancs, sublimables à 55° sous 0,01 mm ; (*d*) cristaux blancs, sublimables à 90° sous 0,01 mm ; (*e*) cristaux blancs, sublimables à 50° sous 0,01 mm.

un thermomètre ; une réaction exothermique brutale amène la température entre 140° et 220°, les rendements optima étant obtenus lorsque celle-ci plafonne vers 170°-180°. Le mélange s'épaissit à la fin de l'addition et se solidifie rapidement par refroidissement ; il est alors dissous dans l'eau à 80° ; souvent, des gommes ou des goudrons, résultats de la polymérisation du nitrile, restent insolubles après plusieurs extractions à l'eau chaude et sont éliminés par filtration. Le filtrat acide, généralement très coloré est lavé une fois à l'éther et alcalinisé entre 0° et 5° par une solution d'hydroxyde de sodium à 40 p. 100 ou de carbonate de sodium dans le cas de l'hydroxy-3 cyano-4 pyridazine. L'amidine précipite complètement ou partiellement ; elle peut aussi rester en solution, auquel cas elle est extraite à l'éther ou au chloroforme ; elle est purifiée par cristallisation dans les solvants usuels ou par sublimation sous 0,01 mm.

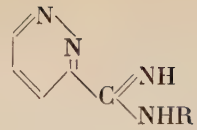
a) **Amidino-3 pyridazines.** — Les analyses et les constantes des amidines suivantes sont portées dans le tableau VI : N-phénylamidino-3 pyridazine (XXXVIII), N-paratolylamidino-3 pyridazine (XXXIX), N-benzylamidino-3 pyridazine (XL), N-parachlorophénylamidino-3 pyridazine (XLI) et N-β-naphtylamidino-3 pyridazine (XLII).

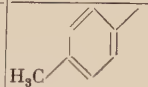
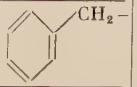
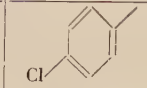
b) **Amidino-4 pyridazines et N-benzylcarboxamido-4 pyridazine.** — La N-phénylamidino-4 pyridazine (XLIII), la N-paratolylamidino-4 pyridazine (XLIV), la N-paraméthoxyphénylamidino-4 pyridazine (XLV), la N-parachlorophénylamidino-4 pyridazine (XLVI) et la N-β-naphtyl amidino-4 pyrimidine (XLVII) sont préparées par la méthode générale et leurs analyses sont portées dans le tableau VII.

N-BENZYLCARBOXAMIDO-4 PYRIDAZINE (XXXVI). — 1) *Par action du chlorure d'aluminium sur la cyano-4 pyridazine et la benzylamine.* — L'addition de 2,5 g (0,019 mole) de chlorure d'aluminium à un mélange de 2 g de cyano-4 pyridazine (0,019 mole) et 2 g de benzylamine (0,019 mole) chauffé à 70° amène la température à 170° ; après dissolution dans l'eau et alcalinisation, l'extraction est faite à l'éther en continu. Le solvant abandonne une laque qui est chromatographiée sur 50 g d'alumine ; l'élution au benzène donne un peu de benzylamine tandis que les fractions éthérées et chloroformiques sont constituées par des huiles (0,97 g) qui cristallisent rapidement en glacière et sont purifiées par sublimation à 140° sous 0,01 mm ; cristaux jaune clair. F : 80°-81° dont l'analyse ne correspond pas à la N-benzyl amidino-4 pyridazine attendue mais à la N-benzylcarboxamido-4 pyridazine.

Anal. ($C_{12}H_{11}N_3O$: 213,23) : Calc. p. 100 : C, 67,59 ; H, 5,20 ; N, 19,71. — Tr. : C, 67,79 ; H, 5,45 ; N, 19,89.

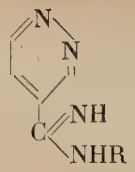
TABLEAU VI. — *Amidino-3 pyridazines*

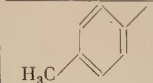
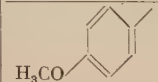
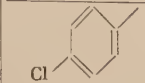


N°	R	F	Rdt p. 100	Formule brute	Poids moléculaire	C p. 100		H p. 100		N p. 100		Observations
						Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
XXXVIII		121°	69	$C_{11}H_{10}N_4$	198,22	66,65	66,74	5,09	5,00	28,27	27,99	(*a*)
XXXIX		133°	73	$C_{12}H_{12}N_4$	212,25	67,90	67,89	5,70	5,60	26,40	26,68	(*b*)
XL		92°	64	$C_{12}H_{12}N_4$	212,25	67,90	67,76	5,70	5,87	26,40	26,70	(*c*)
XLI		152°	70	$C_{11}H_9N_4Cl$	232,67	56,78	56,89	3,89	4,08	24,80	23,08	(*d*)
XLII		137°-138°	65	$C_{15}H_{12}N_4$	248,28	72,56	72,28	4,89	5,00	22,57	22,85	(*e*)

(*a*) Cristaux jaune pâle, extraits au chloroforme, sublimables à 95° sous 0,01 mm, solubles dans le benzène l'éther, l'éthanol ; (*b*) cristaux jaunes, extraits au chloroforme, sublimables à 125° sous 0,01 mm, solubles dans l'éther et l'éthanol ; (*c*) cristaux légèrement roses, cristallisables dans l'éther-benzène, sublimables à 120° sous 0,01 mm, solubles dans le chloroforme ; (*d*) cristaux jaunes, cristallisables dans l'éther, sublimables à 145° sous 0,01 mm ; (*e*) cristaux jaunes, solubles dans le chloroforme, l'éther, l'éthanol, sublimables à 155° sous 0,01 mm.

TABLEAU VII. — *Amidino-4 pyridazines*



N°	R	F	Rdt p. 100	Formule brute	Poids moléculaire	C p. 100		H p. 100		N p. 100		Observations
						Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
XLIII		160°	52	$C_{11}H_{10}N_4$	198,22	66,65	66,80	5,09	5,24	28,27	28,27	(*a*)
XLIV		167°	27	$C_{12}H_{12}N_4$	212,25	67,90	67,87	5,70	5,74	26,40	26,63	(*b*)
XLV		118°	10	$C_{12}H_{12}N_4O$	228,25	63,14	63,54	5,30	5,58	24,55	24,73	(*c*)
XLVI		149°	30	$C_{11}H_9N_4Cl$	232,67	56,78	56,81	3,89	4,08	24,08	24,25	(*d*)
XLVII		128°	16	$C_{15}H_{12}N_4$	248,28	72,56	72,31	4,89	5,15	22,57	22,87	(*e*)

(*a*) Cristaux jaunes, cristallisables dans le benzène, sublimables à 150° sous 0,01 mm, solubles dans le chloroforme; (*b*) cristaux jaune, extraits au chloroforme, cristallisables dans le mélange éther-méthanol; (*c*) cristaux jaunes, extraits à l'éther, sublimables à 150° sous 0,01 mm, solubles dans l'éther, le chloroforme, le méthanol; (*d*) cristaux jaune foncé, cristallisables dans le benzène, solubles dans l'éther, le chloroforme, l'acétone; (*e*) cristaux jaune foncé, cristallisables dans le benzène, solubles dans l'éther, le choroforme, l'éthanol.

La fraction éluée à l'éthanol absolu (0,2 g) est purifiée par sublimation à 175° sous 0,01 mm ; elle est constituée par de la carboxamido-4 pyridazine. F : 190°.

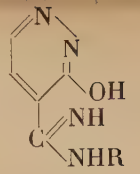
2) *Par amidification de la carbométhoxy-4 pyridazine*, — Une solution de 1 g de carbométhoxy-4 pyridazine (0,0072 mole) et 0,77 g de benzylamine (0,0072 mole) dans 15 ml d'éthanol absolu est chauffée à reflux pendant 13,3 h, le réfrigérant étant muni d'une garde à chlorure de calcium ; l'éthanol éliminé sous vide laisse une laque marron qui est reprise dans le benzène ; 123 mg de carboxy-4 pyridazine, F : 240° restent insolubles ; la fraction soluble est chromatographiée sur 40 g d'alumine ; la N-benzyl carboxamido-4 pyridazine est éluée par le chloroforme et purifiée par sublimation à 140° sous 0,01 mm ; cristaux jaune clair. F : 81°, solubles dans le benzène, l'éther et le méthanol. p : 0,813 g. Rdt : 52 p. 100.

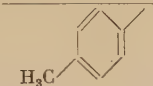
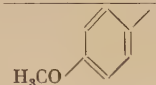
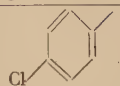
Tr. p. 100 : C, 67,84 ; H, 5,31 ; N, 19,65.

c) **Hydroxy-3 amidino-4 pyridazines** (tableau VIII). — L'hydroxy-3 cyano-4 pyridazine ayant un point de fusion beaucoup plus élevé que celui des autres nitriles (F : 184°), il est nécessaire, pour réaliser l'homogénéisation avec l'amine, de chauffer entre 130° et 150° avant l'addition du chlorure d'aluminium ; l'alcalinisation est ensuite effectuée avec une solution saturée de carbonate de sodium qui précipite un mélange d'amidine et d'hydroxyde d'aluminium ; après séchage, l'amidine est extraite avec un solvant organique. Plusieurs amidines sont préparées de cette manière : l'hydroxy-3 N-phénylamidino-4 pyridazine (XLVIII), l'hydroxy-3 N-paratolylamidino-4 pyridazine (XLIX), l'hydroxy-3 N-paraméthoxyphénylamidino-4 pyridazine (L), l'hydroxy-3 N-parachlorophénylamidino-4 pyridazine (LI), l'hydroxy-3 N-β-naphtyl amidino-4 pyridazine (LII) et l'hydroxy-3 N-(pyridyl-2') amidino-4 pyridazine (LIII).

d) **Amidino-2 pyrimidines** (tableau IX). — La N-phénylamidino-2 pyrimidine (LIV), la N-ortho-tolylamidino-2 pyrimidine (LV), la N-paratolylamidino-2 pyrimidine (LVI), la N-parachlorophénylamidino-2 pyrimidine (LVIII). La N-α-naphtylamidino-2 pyrimidine (LIX) et la N-β-naphtylamidino-2 pyrimidine (LX) sont obtenues par la méthode générale. Dans le cas de la N-benzylamidino-2 pyrimidine (LVII) l'alcalinisation par l'hydroxyde de sodium relargue une huile noire qui ne cristallise pas après plusieurs jours en glacière et qui est chromatographiée sur 50 g d'alumine ; un peu de benzylamine est éluée par le mélange benzène (30 parties), éther de pétrole (45 parties) tandis que l'amidine est entraînée par le benzène puis l'éther éthylique. Elle est purifiée par sublimation 90° sous 0,01 mm.

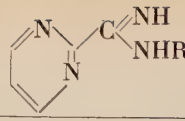
TABLEAU VIII. — *Hydroxy-3 amidino-4-pyridazines*

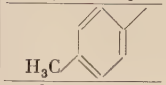
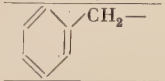


N°	R	F	Rdt p. 100	Formule brute	Poids moléculaire	C p. 100		H p. 100		N p. 100		Observations
						Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
XLVIII		177°	51	$C_{11}H_{10}N_4O$	214,22	61,67	61,84	4,71	4,90	26,16	26,08	(*a*)
XLIX		190°	46	$C_{12}H_{12}N_4O$	228,25	63,14	63,40	5,30	5,47	24,55	24,56	(*b*)
L		178°	37	$C_{12}H_{12}N_4O_2$	244,25	59,01	58,95	4,95	5,01	22,94	22,68	(*c*)
LI		198°	70	$C_{11}H_9ClN_4O$	248,67	53,12	53,06	3,64	3,78	22,53	22,34	(*d*)
LII		183°	30	$C_{15}H_{12}N_4O$	264,28	68,17	67,96	4,58	4,75	21,20	21,43	(*e*)
LIII		197°	21	$C_{10}H_9N_5O$	215,21	55,81	55,81	4,22	4,11	32,54	32,64	(*f*)

(*a*) Cristaux jaune clair, cristallisables dans le benzène, solubles dans l'éther, le tétrachlorure de carbone, l'éthanol ; (*b*) petits cristaux rouges, extraits au chloroforme, cristallisables dans l'éther, sublimables à 170° sous 0,01 mm ; (*c*) cristaux jaunes, extraits au chloroforme, cristallisables dans l'éther ; (*d*) cristaux jaunes, extraits à l'éther, sublimables à 190° sous 0,01 mm, solubles dans le benzène, chloroforme, éthanol ; (*e*) cristaux jaunes, extraits à l'éther, cristallisables dans le benzène, solubles dans le méthanol ; (*f*) cristaux jaunes, extraits à l'éther, sublimables à 175° sous 0,01 mm, solubles dans le chloroforme et le méthanol.

Tableau IX. — *Amidino-2 pyrimidines*



N°	R	F	Rdt p. 100	Formule brute	Poids moléculaire	C p. 100		H p. 100		N p. 100		Observations
						Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
LIV		117°-118°	67	$C_{11}H_{10}N_4$	198,22	66,65	66,40	5,09	5,02	28,27	28,58	(*a*)
LV		92°-93°	32	$C_{12}H_{12}N_4$	212,25	67,90	67,61	5,70	5,62	26,40	26,11	(*b*)
LVI		128°5	45	$C_{12}H_{12}N_4$	212,25	67,90	68,03	5,70	5,69	26,40	26,70	(*c*)
LVII		80°	36	$C_{12}H_{12}N_4$	212,25	67,90	67,89	5,70	5,83	26,40	26,23	(*d*)
LVIII		112°	54	$C_{11}H_9N_4Cl$	232,67	56,78	56,72	3,89	4,11	24,08	24,40	(*e*)
LIX		154°-155°	53	$C_{15}H_{12}N_4$	248,28	72,56	72,35	4,89	4,88	22,57	22,48	(*f*)
LX		166°	63	$C_{15}H_{12}N_4$	248,28	72,56	72,24	4,89	5,13	22,57	22,71	(*g*)

(*a*) Aiguilles faiblement jaunes, sublimables à 115° sous 0,01 mm, solubles dans l'éther, le chloroforme, le méthanol ; (*b*) cristaux jaunes, extraits à l'éther, sublimables à 110° sous 0,01 mm ; (*c*) cristaux légèrement jaunes, cristallisables dans le mélange éther-benzène, sublimables à 135° sous 0,01 mm ; (*d*) cristaux légèrement jaunes, sublimables à 90° sous 0,01 mm, solubles dans le chloroforme et l'éthanol ; (*e*) cristaux jaunes, cristallisables dans l'éther, sublimables à 130° sous 0,01 mm, solubles dans le chloroforme ; (*f*) cristaux jaunes serin, cristallisables dans le benzène, sublimables à 150° sous 0,01 mm ; (*g*) cristaux jaune foncé, cristallisables dans le benzène, sublimables à 170° sous 0,01 mm, solubles dans l'éther, le chloroforme.

e) **Amidino-4 pyrimidines** (tableau X). — La N-phénylamidino-4 pyrimidine (LXI), la N-orthotolylamidino-4 pyrimidine (LXII), la N-paratolylamidino-4 pyrimidine (LXIII), la N-benzylamidino-4 pyrimidine (LXIV), la N-α-naphtylamidino-4 pyrimidine (LXVI), la N-β-naphtylamidino-4 pyrimidine (LXVII) et la N-parachlorophényl amidino-4 pyrimidine (LXV) sont préparées selon la méthode générale.

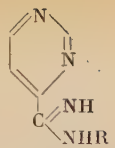
f) **Amidino-pyrazines** (tableau XI). — Les amidino-pyrazines suivantes sont obtenues par la méthode générale : la N-phénylamidino-pyrazine (LXVIII), la N-orthotolylamidino-pyrazine (LXIX), la N-parachlorophénylamidino-pyrazine (LXXII), la N-benzylamidino-pyrazine (LXXI), la N-α-naphtylamidino-pyrazine (LXXIII), la N-β-naphtylamidino-pyrazine (LXXIV) et la N-paratolyl amidino-pyrazine (LXX).

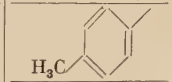
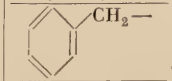
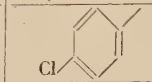
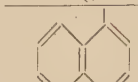
II. **Méthode particulière de synthèse des amidino-5 pyrimidines. N-phényl amidino-5 pyrimidine** (LXXV). — 1,3 g de chlorure d'aluminium (0,0095 mole) est ajouté par fractions et sous agitation à une solution de 1 g de cyano-5 pyrimidine (0,0095 mole) et 0,88 g d'aniline (0,095 mole) dans 25 ml de sulfure de carbone ; la solution est chauffée 3 heures à l'ébullition à reflux avec agitation puis traitée par 15 g de glace et dix gouttes d'acide chlorhydrique à 35 p. 100 et agitée à nouveau jusqu'à dissolution complète du précipité jaune gommeux formé au cours de la réaction. La couche aqueuse est décantée et la couche sulfo-carbonique est épuisée deux fois avec 7 ml d'eau acidifiée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; les phases aqueuses réunies sont alcalinisées par l'hydroxyde de sodium à 20 p. 100 entre 0° et 5° et l'amidine précipitée est recueillie ; elle est séchée et recristallisée dans le benzène. p : 0,73 g. Rdt : 38 p. 100. Le même procédé sert à préparer la N-paratolylamidino-5 pyrimidine (LXXVI), la N-paraméthoxyphénylamidino-5 pyrimidine (LXXVII), la N-(pyridyl-2′) amidino-5 pyrimidine (LXXVIII) et la N-(thiazolyl-2′) amidino-5 pyrimidine (LXXIX). Seule la durée du chauffage est variable et elle est indiquée (*t*) dans le tableau XII avec les constantes. Les trois dernières amidines ne précipitant pas après alcalinisation, elles sont extraites au chloroforme qui entraîne également de l'amine non utilisée dans la réaction ; cette impureté est éliminée par sublimation à 80°.

6° Cétones, cétimines et amides N,N-disubstitués des diazines.

Acétyl-3 pyridazine (LXXX). — A une solution d'iodure de méthylmagnésium agitée, refroidie dans la glace et obtenue à partir de 0,68 g de magnésium (0,0283 at-g), 4,11 g d'iodure de méthyle (0,0283 mole)

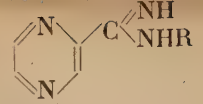
Tableau X. — *Amidino-4 pyrimidines :*

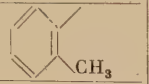
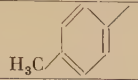
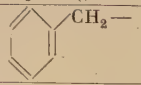
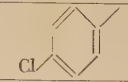
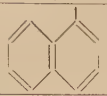


N°	R	F	Rdt p. 100	Formule brute	Poids moléculaire	C p. 100		H p. 100		N p. 100		Observations
						Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
LXI		126°	36	$C_{11}H_{10}N_4$	198,22	66,65	66,73	5,09	5,47	28,27	28,40	(*a*)
LXII		104°	64	$C_{12}H_{12}N_4$	212,25	67,90	68,01	5,70	5,84	26,40	26,46	(*b*)
LXIII		134°	67	$C_{12}H_{12}N_4$	212,25	67,90	67,99	5,70	5,70	26,40	26,40	(*c*)
LXIV		72°	36	$C_{12}H_{12}N_4$	212,25	67,90	68,16	5,70	5,98	26,40	26,46	(*d*)
LXV		135°	63	$C_{11}H_9N_4Cl$	232,67	56,78	57,02	3,89	4,08	24,08	24,40	(*e*)
LXVI		148°	20	$C_{15}H_{12}N_4$	248,28	72,56	72,71	4,89	4,89	22,57	22,48	(*f*)
LXVII		152°	26	$C_{15}H_{12}N_4$	248,28	72,56	72,75	4,89	4,98	22,57	22,25	(*g*)

(*a*) Prismes jaune foncé, cristallisables dans l'éther, solubles dans le chloroforme et le méthanol ; (*b*) cristaux jaune canari, cristallisables dans l'éther, sublimables à 105° sous 0,01 mm ; (*c*) cristaux jaune canari, cristallisables dans l'éther, sublimables à 130° sous 0,01 mm ; (*d*) cristaux jaunes, extraits à l'éther, sublimables à 115° sous 0,01 mm, solubles dans le benzène, chloroforme, éthanol ; (*e*) cristaux jaunes, cristallisables dans l'éther, sublimables à 150° sous 0,01 mm ; (*f*) cristaux jaunes, cristallisables dans l'éther, sublimables à 180° sous 0,01 mm, solubles dans le méthanol ; (*g*) cristaux jaunes, cristallisables dans l'éther, sublimables à 150° sous 0,01 mm, solubles dans le chloroforme.

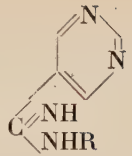
TABLEAU XI. — *Amidino-pyrazines*

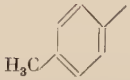
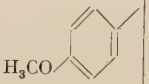


N°	R	F	Rdt p. 100	Formule brute	Poids moléculaire	C p. 100		H p. 100		N p. 100		Observations
						Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
LXVIII		104°	76	$C_{11}H_{10}N_4$	198,22	66,65	66,92	5,09	5,23	28,27	28,02	(*a*)
LXIX		131°	94	$C_{12}H_{12}N_4$	212,25	67,90	68,09	5,70	5,92	26,40	26,23	(*b*)
LXX		137°	89	$C_{12}H_{12}N_4$	212,25	67,90	68,03	5,70	5,88	26,40	26,47	(*c*)
LXXI		118°	51	$C_{12}H_{12}N_4$	212,25	67,90	68,00	5,70	5,72	26,40	26,20	(*d*)
LXXII		148°	73	$C_{11}H_9N_4Cl$	232,67	56,78	56,94	3,89	4,10	24,08	24,40	(*e*)
LXXIII		128°	59	$C_{15}H_{12}N_4$	248,28	72,56	72,55	4,89	4,97	22,57	22,27	(*f*)
LXXIV		114°	69	$C_{15}H_{12}N_4$	248,28	72,56	72,47	4,89	5,08	22,57	22,34	(*g*)

(*a*) Cristaux jaunes, extraits à l'éther, cristallisés dans l'éthanol ; (*b*) gros cristaux jaunes, prismatiques, extraits au chloroforme, solubles dans l'éther, sublimables à 125° sous 0,01 mm ; (*c*) cristaux jaunes, extraits au chloroforme, solubles dans l'éther, sublimables à 125° sous 0,01 mm ; (*d*) aiguilles jaunes, extraites à l'éther, sublimables à 140° sous 0,01 mm ; (*e*) cristaux jaunes, sublimables à 125° sous 0,01 mm, solubles dans l'éther, le chloroforme, le méthanol, l'éthanol ; (*f*) cristaux jaunes, extraits au chloroforme, solubles dans l'éther, sublimables à 150° sous 0,01 mm ; (*g*) cristaux jaunes, cristallisables dans le chloroforme, sublimables à 140° sous 0,01 mm.

TABLEAU XII. — *Amidino-5 pyrimidines*



N°	R	T	F	Rdt p. 100	Formule brute	Poids moléculaire	C p. 100		H p. 100		N p. 100		Observations
							Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
LXXV		3 h	172°	38	$C_{11}H_{10}N_4$	198,22	66,65	66,88	5,09	5,35	28,27	28,27	(*a*)
LXXVI		3 h	190°	21	$C_{12}H_{12}N_4$	212,25	67,90	67,84	5,70	5,91	26,40	26,68	(*b*)
LXXVII		3,30 h	178°-179°	20	$C_{12}H_{12}N_4O$	228,25	63,14	62,87	5,30	5,57	24,55	24,84	(*c*)
LXXVIII		3,30 h	151°	18	$C_{10}H_9N_5$	199,21	60,29	60,32	4,55	4,62	35,16	35,41	(*d*)
LXXIX		4 h	162°-163°	10	$C_8H_7N_5S$	205,18	46,83	46,76	3,44	3,66	34,12	34,12	(*e*)

(*a*) Paillettes légèrement jaunes, cristallisables dans le benzène, sublimables à 150° sous 0,01 mm ; (*b*) prismes jaunes, cristallisables dans le benzène, sublimables à 180° sous 0,01 mm ; (*c*) cristaux jaunes, cristallisables dans le benzène et le chloroforme ; (*d*) cristaux jaune clair, cristallisables dans le chloroforme, sublimables à 160° sous 0,01 mm ; (*e*) paillettes jaunes, cristallisables dans le chloroforme, sublimables à 150° sous 0,01 mm.

et 20 ml d'éther anhydre, est ajouté goutte à goutte en 20 minutes 1 g de cyano-3 pyridazine (0,0095 mole) dissous dans 30 ml d'éther anhydre et l'agitation est continuée pendant 3 h. Après un repos de 16 h et addition de 15 g de glace et de 3 g de chlorure d'ammonium, la couche éthérée est décantée et la phase aqueuse A est extraite à l'éther ; les solutions éthérées réunies sont lavées avec une solution saturée de chlorure de sodium et séchées sur sulfate de sodium anhydre ; le solvant, éliminé, abandonne 0,64 g d'une huile, mélange d'acétyl-3 pyridazine et de carboxamido-3 pyridazine qui est séparé par chromatographie sur 18 g d'alumine. La cétone passe dans les fractions benzéniques et éthérées tandis que l'amide est élué au chloroforme. La phase aqueuse A est acidifiée à l'acide chlorhydrique à 20 p. 100 à une température inférieure à 5°, agitée pendant 1 h, alcalinisée à l'hydroxyde de sodium à 40 p. 100 et épuisée à nouveau à l'éther. Cet extrait éthéré fournit aussi de l'acétyl-3 pyridazine qui est purifiée par sublimation à 70° sous 0,01 mm et cristallisation dans l'éther ; cristaux blancs. F : 87°-88°, solubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme, l'éthanol et l'eau. p : 0,314 g. Rdt : 27 p. 100.

Anal. ($C_6H_6N_2O$) : Calc. p. 100 : C, 59,01 ; H, 4,95 ; N, 22,94. — Tr. : C, 58,98 ; H, 5,10 ; N, 23,08.

Acétyl-4 pyrimidine (LXXXI). — Les proportions et la technique suivie sont identiques à celles de l'acétyl-3 pyridazine ; après l'addition de glace et de chlorure d'ammonium, l'éther est décanté ; la couche aqueuse est extraite à l'éther puis acidifiée à l'acide chlorhydrique, agitée 15 minutes, alcalinisée à l'hydroxyde de sodium et extraite à nouveau à l'éther ; toutes les solutions éthérées sont réunies ; le solvant, éliminé, abandonne des cristaux d'acétyl-4 pyrimidine qui sont purifiés par cristallisation dans l'éther et sublimation à 60° sous 0,01 mm. Cristaux blancs. p : 0,24 g. F : 67°, solubles dans le chloroforme, l'éthanol, l'eau. Rdt : 20 p. 100.

Anal. ($C_6H_6N_2O$) : Calc. p. 100 : C. 59,01 ; H, 4,95 ; N, 22,94. — Tr. : C, 58,80 ; H, 5,08 ; N, 23,23.

(Ethanimino-1')-4 pyridazine (LXXXIV). — 1 g de cyano-4 pyridazine (0,0095 mole) dissous dans 50 ml d'éther et 5 ml de benzène anhydres est ajouté à une solution éthérée d'iodure de méthyl-magnésium (0,0283 mole) et l'opération est menée comme dans le cas de l'acétyl-3 pyridazine ; la solution éthérobenzénique abandonne 1,68 g d'une huile marron clair qui est chromatographiée sur 32 g d'alumine ; la cétimine est éluée au benzène puis à l'éther et elle est purifiée par sublimation à 70°-80° sous 0,01 mm qui donne une huile jaune clair cristallisant après amorçage ; cristaux très légèrement jaunes, solubles

dans le chloroforme, le méthanol et l'eau. F : 78°-79°. p : 0,82 g. Rdt : 71 p. 100.

Anal. ($C_6H_7N_3$) : Calc. p. 100 : C, 59,48 ; H, 5,82 ; N, 34,69. — Tr. : C, 59,21 ; H, 5,75 ; N, 34,68.

(Ethanimino-1)'-5 pyrimidine (LXXXIII). — Mêmes proportions et même mode opératoire que dans la préparation précédente ; la couche éthérobenzique est décantée et le produit blanc qui précipite est recueilli après un repos de quelques heures ; il constitue la cétimine dont une autre fraction est extraite de la phase aqueuse par de l'éther ; elle est purifiée par cristallisation dans le chloroforme. p : 0,90 g, cristaux blancs, solubles dans l'éthanol. F : 180°-181°. Rdt : 78 p. 100.

Anal. ($C_6H_7N_3$) : Calc. p. 100 : C, 59,48 ; H, 5,82 ; N, 34,69. — Tr. : C, 59,22 ; H, 6,10 ; N, 34,44.

Action de l'iodure de méthylmagnésium sur la cyano-2 pyrimidine. — Les proportions sont identiques à celles employées pour l'acétyl-3 pyridazine et le mélange est chauffé à reflux 2 h. Après addition de glace et de chlorure d'ammonium, acidification puis alcalinisation, extraction au chloroforme. Le solvant abandonne 0,828 g d'une laque jaune qui est chromatographiée sur 30 g d'alumine. Les fractions éluées à l'éther sont constituées par un solide jaune foncé, fluorescent en solution, non sublimable et peu soluble dans l'éther ; cristallisé dans du chloroforme, il se décompose en un solide noir qu'il n'a pas été possible de purifier et qui n'a pas été identifié. L'élution au chloroforme fournit des cristaux blancs qui sont purifiés par recristallisation dans le mélange éther-chloroforme et sublimation à 70° sous 0,01 mm. p : 0,3 g. F : 125° ; leur composition centésimale correspond à celle de l'amidino-2 pyrimidine ($C_5H_6N_4$) et ils n'abaissent pas le point de fusion de ce dérivé obtenu par synthèse univoque selon la méthode Pinner.

N,N-diéthylcarboxamido-2 pyrimidine (LXXXV). — 1,04 g de diéthylamine anhydre (0,0142 mole) dans 5 ml d'éther est ajouté avec agitation au bromure d'éthylmagnésium obtenu à partir de 0,345 g de magnésium (0,0142 at-g), 1,56 g de bromure d'éthyle (0,0142 mole) et 12 ml d'éther ; quand le dégagement gazeux d'éthane a cessé, la solution est chauffée 20 minutes à l'ébullition à reflux. Après refroidissement, 1 g de cyano-2 pyrimidine (0,0095 mole) dissous dans 5 ml d'éther et 2 ml de benzène est ajouté lentement ; un complexe jaune verdâtre précipite ; la réaction est complétée par chauffage à reflux et agitation pendant 2 h. Après un repos de 12 h, le mélange est additionné,

sous agitation, de 12 g de glace et 2 g de chlorure d'ammonium; la couche éthéro-benzénique est décantée et la phase aqueuse, de couleur rouille, est alcalinisée fortement par de l'hydroxyde de sodium 10 N à une température voisine de 0°, filtrée pour éliminer la magnésie précipitée et extraite au chloroforme. Les couches éthéro-benzénique et chloroformique réunies sont séchées sur sulfate de sodium anhydre. Evaporées, elles laissent 1,02 g d'une laque rouge qui est chromatographiée sur 40 g d'alumine. L'élution est faite successivement à l'éther, au benzène et au chloroforme; trois corps sont isolés : l'amidino-2 pyrimidine, la N,N-diéthylcarboxamido-2 pyrimidine et la carboxamido-2 pyrimidine.

Les dernières fractions benzéniques et les premières fractions éthérées sont constituées par la N,N-diéthylcarboxamido-2 pyrimidine qui est purifiée par sublimation à 80° sous 0,01 mm; cristaux blancs. F : 35°-36°, solubles dans l'éther, le chloroforme et l'éthanol. p : 0,208 g.

Anal. ($C_9H_{13}N_3O$). Calc. p. 100 : C, 60,31 ; H, 7,31 ; N, 23,45. — Tr. : C, 60,18 ; H, 7,43 ; N, 23,70.

Les dernières fractions éthérées entraînent 0,053 g d'amidino-2 pyrimidine. F : 125° (avec sublimation) après purification par sublimation à 70° sous 0,01 mm. Le point de fusion mélangé avec l'amidino-2 pyrimidine préparé selon Pinner n'est pas abaissé. Enfin les fractions chloroformiques éluent 0,248 g de carboxamido-2 pyrimidine, purifiée par sublimation à 140° sous 0,1 mm, cristaux blancs. F : 166°-167°, solubles dans l'éthanol.

N,N-diéthylcarboxamido-4 pyrimidine (LXXXVI). — 1 g de cyano-4 pyrimidine (0,0095 mole) traité comme dans l'opération précédente fournit 1,04 g d'une laque marron qui est chromatographiée sur 30 g d'alumine; l'élution est faite avec un mélange à parties égales d'éther de pétrole et de benzène, au benzène, à l'éther et au chloroforme ; la fraction éluée au benzène représente la N,N-diéthylcarboxamido-4 pyrimidine, cristaux blancs. p : 0,271 g. F : 36°-37°, après purification par sublimation à 80° sous 0,01 mm ; elle est soluble dans l'éther, le chloroforme, l'éthanol et l'eau.

Anal. ($C_9H_{13}N_3O$) : Calc. p. 100 : C, 60,31 ; H, 7,31 ; N, 23,45. — Tr. : 60,53 ; H, 7,63 ; N, 23,67.

L'éther et le chloroforme entraînent 0,428 g de carboxamido-4 pyrimidine. F : 197° après recristallisation dans le chloroforme.

CONCLUSION

Ce travail a eu pour objet d'apporter une contribution à l'étude chimique de dérivés des trois diazines : pyrazine, pyridazine et pyrimidine.

Pour obtenir ces dérivés, la fonction nitrile, grâce à sa forte aptitude réactionnelle, représentait la matière première la plus largement utilisable ; les six mononitriles diaziniques isomères : les cyano-3 et -4 pyridazines, les cyano-2, -4 et -5 pyrimidines et la cyano-pyrazine ont été préparés par un procédé identique, la déshydratation des amides correspondants au moyen de l'oxychlorure de phosphore. Les voies d'accès à ces amides, bien qu'ayant déjà été décrites dans la plupart des cas, se sont révélées longues et laborieuses, particulièrement en raison du grand nombre d'étapes nécessaires.

L'étude chimique des nitriles diaziniques a montré qu'ils se prêtaient facilement aux réactions d'additions ioniques. C'est ainsi que les réactions d'additions nucléophiles de l'hydrogène sulfuré, de l'hydroxylamine, de l'acide azothydrique et des organo-métalliques ont conduit respectivement aux thioamides, amidoximes, tétrazoles, cétones et cétimines des diazines. Des exemples d'additions électrophiles ont été fournis par la formation d'imino-esters en milieu chlorhydrique alcoolique et d'amidines N-monosubstituées en présence d'amines aromatiques, arylaliphatiques ou hétérocycliques et de chlorure d'aluminium. Cette dernière réaction a été particulièrement étudiée et ses conditions optimum précisées.

(Travail effectué au laboratoire de pharmacie chimique. Faculté de pharmacie, Paris).

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3379, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4050. — 2-1960.

DÉTERMINATION DE LA FORMULE ET DE LA CONSTANTE DE STABILITÉ DES COMPLEXES (*)

ÉTUDE ET APPLICATIONS D'UNE MÉTHODE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE NOUVELLE

Par Jean-Claude COLLÉTER

SOMMAIRE

Introduction.

Première partie. — *Théorie générale : Réaction de formation de complexes.*

Chapitre premier. — Étude de la formation de plusieurs complexes successifs. Calcul de leurs concentrations.

I. — *Cas général :* Les ions réactifs sont une base faible et un acide faible.
II. — *Cas particuliers.*

Chapitre II. — Méthode de détermination de la formule et de la constante de stabilité des complexes par spectrophotométrie.

I. — *Cas général :* Les ions réactifs sont une base faible et un acide faible.
II. — *Cas particuliers.*

Deuxième partie. — *Théorie générale : Réaction acide-base.*

Chapitre premier. — Méthode de détermination des constantes d'acidité par spectrophotométrie dans l'ultra-violet.

I. — *Détermination de la première constante d'acidité.*
II. — *Détermination des constantes d'acidité suivantes.*

(*) Thèse présentée à la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie de l'Université de Bordeaux pour obtenir le grade de Docteur en Pharmacie et soutenue le 15 avril 1958 devant la Commission d'examen.

Chapitre II. — Calcul nomographique des concentrations en « acide » et en « base ».

TROISIÈME PARTIE. — *Applications expérimentales : Étude de quelques complexes ferriques de molécules thérapeutiques.*

Chapitre premier. — Détermination de la formule et de la constante de stabilité des complexes ferri-sulfosalicyliques et ferri-salicyliques.

I. — *Travaux antérieurs.*
II. — *Compléments théoriques concernant les acides phénols.*
III. — *Étude des complexes ferri-sulfosalicyliques.*
IV. — *Étude des complexes ferri-salicyliques.*

Chapitre II. — Détermination de la formule et de la constante de stabilité des complexes ferriques de l'acide para-amino-salicylique.

I. — *Travaux antérieurs.*
II. — *Détermination des constantes d'acidité de l'acide para-amino-salicylique.*
III. — *Compléments théoriques concernant les ampholytes.*
IV. — *Étude des complexes ferriques de l'acide para-amino-salicylique.*

Chapitre III. — Détermination de la formule et de la constante de stabilité des complexes ferriques de la vitamine B_6.

I. — *Travaux antérieurs.*
II. — *Détermination des constantes d'acidité de la vitamine B_6.*
III. — *Étude des complexes ferriques de la vitamine B_6.*

CONCLUSIONS.

INTRODUCTION

Sous le nom de complexe, on désigne, de manière générale, tout composé, ion ou molécule, susceptible de céder une ou plusieurs particules [1] :

$$A_\alpha B_\beta \rightleftarrows \alpha A + \beta B.$$

La constante « apparente » de cet équilibre, définie pour une force ionique déterminée, s'exprime par :

$$K_c = \frac{[A]^\alpha [B]^\beta}{[A_\alpha B_\beta]}.$$

[A], [B], ... désignent la concentration des ions ou molécules dans la solution.

La constante « réelle » s'écrit :

$$K = \frac{(A)^\alpha (B)^\beta}{(A_\alpha B_\beta)}.$$

(A) (B), ... désignent l'activité des ions ou des molécules.

Les propriétés complexantes de certaines molécules organiques à l'égard des cations ne semblent pas totalement étrangères à leur activité thérapeutique [2] à [9]. D'autre part, l'importance des oligo-éléments n'est-elle pas liée à leur facile association avec des molécules organiques pour constituer des complexes ; ainsi s'établit un ensemble organo-métallique dont l'équilibre est vital [10].

La résolution du problème des relations entre le pouvoir complexant et l'activité biologique ou pharmacologique ne peut être envisagée sans la connaissance de la formule d'un grand nombre de complexes, la détermination de leurs constantes de stabilité apparentes K_c et l'étude de divers facteurs dont dépend leur formation (pH, température) [11] [12].

Il était nécessaire d'entreprendre avant toute chose une étude systématique des méthodes déjà existantes [1]. Les divers auteurs, à l'exception de Job, ont abordé séparément le problème de l'établissement de la formule et celui de la détermination de la constante de stabilité [13].

Citées dans un ordre chronologique, trois méthodes spectrophotométriques de détermination de la formule des complexes ont été publiées :

— la méthode des « Variations continues » de Job [14] à [20] ;
— la méthode du « Logarithme limite » de Bent et French [21] ;
— la méthode du « Rapport moléculaire » de Yoe et Jones [22-23].

La variété des méthodes de calcul des constantes de stabilité des complexes par spectrophotométrie dépasse celle des méthodes de détermination de leur formule. Mentionnons :

— la méthode « Des solutions correspondantes » de J. Bjerrum (1941) [24] ;
— la méthode de A. Agren (1954) [25] ;
— la méthode de R. Milburn (avril 1955) [26] ;
— la méthode « Des points isobestiques » de L. Vareille (juin 1955) [27] ;
— la méthode de L. Newman et D. H. Hume (1957) [28].

Dans le cas des polycomplexes la constante de stabilité peut être facilement calculée, il n'en est pas de même de la formule ; une fois établie, d'après des données expérimentales la formule du premier complexe $A_\alpha B$ par exemple, les auteurs admettent pour les suivants des formules hypothétiques $A_{\alpha+1}B$, $A_{\alpha+2}B$, etc.

Aucune des méthodes proposées ne semble donc présenter les qualités habituellement exigées des techniques expérimentales : être facilement applicables, donner un maximum de renseignements et de précision dans un minimum de temps.

Nous en avons donc élaboré une nouvelle, très générale, susceptible d'être adaptée à divers *modus operandi* physiques (spectrophotométrie, polarographie, déterminations du pouvoir rotatoire, de la susceptibilité magnétique, etc.). Cependant, en raison de la fréquente coloration des complexes métalliques, l'application que nous avons effectuée, s'est arrêtée à la spectrophotométrie [29] [30].

*
* *

De très nombreux complexes sont formés d'ions à caractère acide ou basique ; leur étude physico-chimique nécessite la connaissance précise des constantes d'acidité de ces ions.

Classiquement la détermination des constantes d'acidité s'effectue par méthode potentiométrique. Au point d'inflexion de la courbe de neutralisation la constante d'acidité K_a est égale à la concentration en ion H^+ [1]. Cette méthode manque de précision et ne peut s'appliquer aux acides et bases très faibles.

D'autres techniques ont été proposées [31] [32]. La spectrophotométrie dans l'ultraviolet, en particulier, a été mise à profit par Agren [33], selon une méthode analogue à celle qu'il a décrite pour l'établissement des constantes de stabilité des complexes [25]. M. Gillois et P. Rumpf [34], Vandenbelt et ses collaborateurs [35], Sager et son équipe [36], avaient auparavant utilisé cette technique.

Nous avons étendu à l'étude des systèmes acide-base les mêmes principes qui nous ont guidés dans celle des complexes de façon à garder son unité à l'ensemble de notre travail [37]. En effet, l'équilibre acide-base :

$$AH \rightleftarrows A^- + H^+$$

peut être considéré comme un cas particulier de la réaction de formation de complexe dans lequel l'ion B^+ est un proton [1].

$$AB \rightleftarrows A^- + B^+.$$

Ces deux types de réactions sont deux formes de l'équilibre général :

$$\text{Donneur} \rightleftarrows \text{Accepteur} + \text{Particule}.$$

Il était donc logique de rechercher une méthode de détermination des constantes d'acidité qui présente une analogie, tant par la forme des expressions mathématiques que par les processus expérimentaux avec celle que nous avons établie pour calculer les constantes de stabilité des complexes.

*
* *

Nous avons divisé notre exposé en trois parties :

I. — La première est une étude théorique destinée à résoudre simultanément les différents problèmes posés par la détermination des formules des complexes et de leurs constantes de stabilité : elle comprend deux chapitres :
— la description du mode de formation des complexes successifs et le calcul de leurs concentrations ;
— l'application de la loi de Beer-Lambert à la détermination des formules et des constantes de stabilité des complexes.

II. — La deuxième partie se subdivise également en deux chapitres relatifs à l'équilibre acide-base :
— la détermination des constantes d'acidité par spectrophotométrie dans l'ultra-violet ;
— le calcul nomographique des concentrations en « acide » et en « base ».

III. — Dans la dernière partie, nous avons apporté la preuve expérimentale de ce travail théorique et décrit les processus opératoires mis au point.
Au premier chapitre notre choix s'est porté sur les complexes ferriques des acides sulfosalicyliques et salicyliques auxquels de nombreux mémoires ont été consacrés. Nous avons ainsi pu comparer les résultats obtenus par notre méthode avec ceux de divers auteurs.
Au second, nous avons abordé le problème plus délicat des complexes formés à partir d'ions à caractère ampholyte : l'acide para-amino-salicylique a servi de support à notre étude théorique et d'illustration à notre étude technique.
Enfin, au troisième chapitre, nous avons appliqué notre méthode à la détermination des formules et des constantes de stabilité des complexes ferriques de la vitamine B_6.

PREMIÈRE PARTIE

THÉORIE GÉNÉRALE : RÉACTION DE FORMATION DE COMPLEXES

CHAPITRE PREMIER

Étude de la formation de plusieurs complexes successifs. Calcul de leurs concentrations.

Représentons par A^{a-} un anion (ou une molécule) et par B^{b+} un cation (ou une molécule) susceptible de s'associer en solution aqueuse pour former une série de complexes successifs (1) :

(1) Pour simplifier les notations, nous ne ferons pas figurer la charge des complexes.

$$\alpha_1 A^{a-} + B^{b+} \rightleftarrows A_{\alpha_1} B$$
$$\alpha_2 A^{a-} + A_{\alpha_1} B \rightleftarrows A_{\alpha_1+\alpha_2} B$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\alpha_n A^{a-} + A_{n-1} B \rightleftarrows A_n B$$
$$\sum_1 \alpha_i \qquad \sum_1 \alpha_i$$

α_1, α_2 ... α_n représentant des nombres entiers ou fractionnaires.

L'anion A^{a-} est une base et le cation B^{b+} un acide selon la définition de Bronsted ; aux précédents équilibres se superposent éventuellement les réactions acide-base suivantes :

$A^{a-} + H^+ \rightleftarrows AH^{(a-1)-}$	$B^{b+} + H_2O \rightleftarrows BOH^{(b-1)+} + H^+$
$AH^{(a-1)-} + H^+ \rightleftarrows AH_2^{(a-2)-}$	$BOH^{(b-1)+} + H_2O \rightleftarrows B(OH)_2^{(b-2)+} + H^+$
.....	.....
$AH_{a-1}^- + H^+ \rightleftarrows AH_a$	$B(OH)_{b-1}^+ + H_2O \rightleftarrows B(OH)_b + H^+$

On mesure, à divers pH, la densité optique D_λ des solutions de complexes colorés et on détermine la longueur d'onde correspondant à leur maximum d'absorption, λ_{max}. La densité optique est une fonction linéaire des concentrations des complexes, chaque complexe possède une absorption maximum pour une radiation lumineuse caractéristique. L'étude des courbes $D_\lambda = f(pH)$ (fig. 1) et $\lambda_{max} = g(pH)$ (fig. 2) permet d'élaborer les interprétations développées dans ce chapitre.

Nous envisagerons tout d'abord le cas général où A^{a-} et B^{b+} sont des bases et acides faibles, puis quelques cas particuliers.

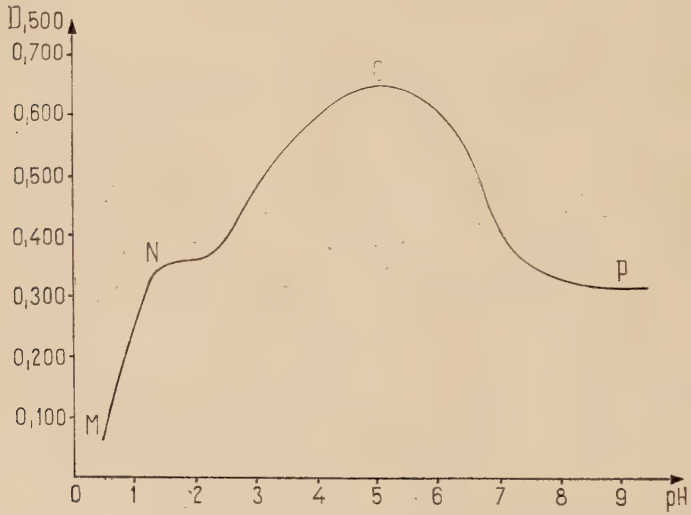


Fig. 1. — *Complexes ferri-sulfosalicyliques.* Courbe $D_{500} = f(pH)$ de solutions caractérisées par les molarités : 10^{-4} M en Fe III et 10^{-2} M en acide sulfosalicylique.

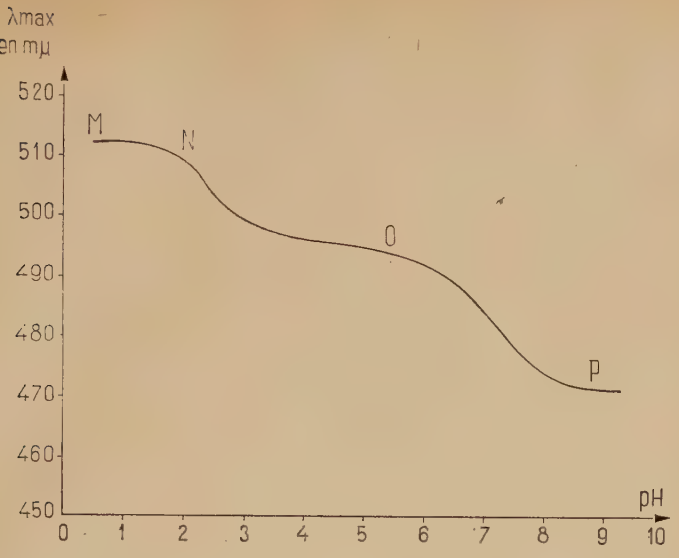


Fig. 2. — *Complexes ferri-sulfosalicyliques.* Courbe $\lambda_{max} = g(p\mathrm{H})$ de solutions caractérisées par les molarités : 10^{-4} M en Fe III et 10^{-2} M en acide sulfosalicylique.

I. Cas général : Les ions réactifs sont une base faible et un acide faible. — A. Formation du premier complexe. — Afin de simplifier au maximum le calcul de la concentration en complexe, il convient de considérer sa formation en présence d'un excès soit de A^{a-}, soit de B^{b+}. Le terme de cette alternative est souvent imposé par une nécessité pratique : la précipitation à certains *p*H de l'un des agents réactifs.

1. Le premier complexe est formé en présence d'un excès de A^{a-}. — En solution aqueuse, les équilibres acide-base suivants s'établissent ; ils sont définis par les constantes $K_{a_{(A)}}$ et $K_{a_{(B)}}$.

$$A^{a-} + H^+ \rightleftarrows AH^{(a-1)-} \qquad K_{a_{(A)}} = \frac{[A^{a-}].[H^+]}{[AH^{(a-1)-}]}. \qquad (1)$$

$$B^{b+} + H_2O \rightleftarrows BOH^{(b-1)+} + H^+ \qquad K_{a_{(B)}} = \frac{[BOH^{(b-1)+}].[H^+]}{[B^{b+}]}. \qquad (2)$$

D'après les relations (1) et (2), la concentration en A^{a-} est inversement proportionnelle et celle en B^{b+}, directement proportionnelle à la concentration en H^+ : aux *p*H acides, c'est donc le complexe le moins riche en A^- qui se forme (segment MN des courbes, fig. 1 et 2) selon l'équilibre :

$$\alpha_1 A^{a-} + B^{b+} \rightleftarrows A_{\alpha_1}B$$

α_1 étant un nombre entier ou fractionnaire inconnu.

La constante apparente de stabilité de ce complexe s'exprime par :

$$K_{c_{(1)}} = \frac{[A^{a-}]^{\alpha_1}[B^{b+}]}{[A_{\alpha_1}B]}. \qquad (3)$$

Désignons par C_A et C_B les concentrations totales respectives en A et B :

$$C_A = [A^{a-}] + [AH^{(a-1)-}] + \alpha_1[A_{\alpha_1}B] \qquad (4)$$

$$C_B = [B^{b+}] + [BOH^{(b-1)+}] + [A_{\alpha_1}B]. \qquad (5)$$

A température et à force ionique constantes, la concentration en complexe $A_{\alpha_1}B$ est exclusivement fonction de C_A, de C_B et du pH. A partir des cinq équations précédentes, on peut calculer la concentration en complexe : $[A_{\alpha_1}B] = f(C_A, C_B, p\mathrm{H})$. Remarquons que :

$$0 < [A_{\alpha_1}B] < C_B.$$

On peut donc écrire, d'après la relation (4) :

$$[A^{a-}] + [AH^{(a-1)-}] + \alpha_1 C_B > C_A > [A^{a-}] + [AH^{(a-1)-}].$$

On pose : $C_A = [A^{a-}] + [AH^{(a-1)-}]$, l'erreur commise est alors :

$$\left|\frac{\Delta C_A}{C_A}\right| < \frac{\alpha_1 C_B}{C_A}. \qquad (6)$$

Or, α_1 est en général inférieur à 6 ; on peut donc rendre cette erreur négligeable en prenant C_B très petit devant C_A (en pratique, on utilise des solutions dont la concentration de A est de l'ordre de 10^{-2} mole par litre, celle de B de l'ordre de 10^{-4} mole par litre).

Compte tenu de cette remarque et en éliminant $[AH^{(a-1)-}]$ et $[B(OH)^{(b-1)-}]$ puis $[A^{a-}]$ et $[B^{b+}]$ on obtient :

$$K_{c_{(1)}} = \frac{C_A^{\alpha_1}(C_B - [A_{\alpha_1}B])}{U^{\alpha_1}V[A_{\alpha_1}B]} \qquad (7)$$

avec :

$$U = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a_{(A)}}} \qquad (8) ; \qquad V = 1 + \frac{K_{a(B)}}{[H^+]}. \qquad (9)$$

On déduit de cette relation la valeur de la concentration en complexe :

$$[A_{\alpha_1}B] = C_B\left(1 + \frac{K_{c_{(1)}}U^{\alpha_1}V}{C_A^{\alpha_1}}\right)^{-1}. \qquad (10)$$

2. Le premier complexe est formé en présence d'un excès de B^{b+}. — Afin d'obtenir des calculs symétriques aux précédents, désignons le complexe par AB_{β_1}.

En écrivant :

$$C_B = [B^{b+}] + [BOH^{(b-1)+}].$$

on commet une erreur $\left|\frac{\Delta C_B}{C_B}\right| < \frac{\beta_1 C_A}{C_B}$ que l'on rend négligeable si l'on prend C_A suffisamment petit par rapport à C_B. Un calcul analogue au précédent conduit aux valeurs de la constante de stabilité :

$$K_{c_{(1)}} = \frac{C_B^{\beta_1}(C_A - [AB_{\beta_1}])}{U.V^{\beta_1}[AB_{\beta_1}]} \qquad (11)$$

et de la concentration en complexe :

$$[AB_{\beta_1}] = C_A\left(1 + \frac{K_{c_{(1)}} U V^{\beta_1}}{C_B^{\beta_1}}\right)^{-1}. \qquad (12)$$

B. **Formation du deuxième complexe.** — Nous envisagerons ici le seul cas où A^{a-} est en excès.

Par augmentation du *p*H, la concentration en A^{a-} croît. Le premier équilibre se déplace vers la droite jusqu'à disparition de B^{b+}. Puis l'excès de A^{a-} réagit sur le premier complexe pour en former un second (segment NO des courbes, fig. 1 et 2) :

$$\alpha_2 A^{a-} + A_{\alpha_1}B \rightleftarrows A_{\alpha_1+\alpha_2}B$$

α_2 est un nombre entier ou fractionnaire inconnu. A cet équilibre correspond la constante apparente de stabilité :

$$K_{c_{(2)}} = \frac{[A^{a-}]^{\alpha_2}.[A_{\alpha_1}B]}{[A_{\alpha_1+\alpha_2}B]}. \qquad (13)$$

Les expressions de la concentration totale en A et B sont les suivantes :

$$C_A = [A^{a-}] + [AH^{(a-1)-}] + \alpha_1[A_{\alpha_1}B] + (\alpha_1+\alpha_2)[A_{\alpha_1+\alpha_2}B] \qquad (14)$$

$$C_B = [A_{\alpha_1}B] + [A_{\alpha_1+\alpha_2}B]. \qquad (15)$$

Comme précédemment, effectuons le calcul : $[A_{\alpha_1+\alpha_2}B] = g(C_A, C_B, pH)$. Le produit de la relation (15) par α_1 soustrait de (14) donne

$$C_A - \alpha_1 C_B = [A^{a-}] + [AH^{(a-1)-}] + \alpha_2[A_{\alpha_1+\alpha_2}B]. \qquad (16)$$

En écrivant :

$$C_A - \alpha_1 C_B = [A^{a-}] + [AH^{(a-1)-}] = U[A^{a-}]. \qquad (17)$$

L'erreur commise $\left|\frac{\Delta C_A}{C_A}\right| < \frac{\alpha_2 C_B}{C_A}$ est négligeable.

Les relations (13) (15) et (17) permettent d'obtenir la concentration du second complexe :

$$[A_{\alpha_1+\alpha_2}B] = C_B\left[1 + \frac{K_{c_{(2)}}U^{\alpha_2}}{(C_A - \alpha_1 C_B)^{\alpha_2}}\right]^{-1}. \qquad (18)$$

Remarque. — L'expression de V n'intervient pas dans le calcul. En effet, ce facteur V se rapporte aux ions B^{b+} qui, tous, sont complexés.

C. **Généralisation. Formation du $n^{\text{ième}}$ complexe.** — La théorie précédente peut être étendue au cas où il se forme plus de deux complexes. L'accroissement du pH provoque une augmentation de la concentration en A^{a-} et le déplacement de l'équilibre correspondant au $(n-1)^{\text{ième}}$ complexe. L'excès de A^{a-} réagit sur le $(n-1)^{\text{ième}}$ complexe pour former le $n^{\text{ième}}$ complexe suivant l'équilibre :

$$\alpha_n A^{a-} + A_{n-1}B \rightleftarrows A_{\sum_1 \alpha_i}B_{\sum_1 \alpha_i}.$$

Un calcul analogue au précédent conduit à la concentration du $n^{\text{ième}}$ complexe :

$$[A_{\sum_1 \alpha_i}B] = C_B\left[1 + \frac{K_{c_{(n)}}U^{\alpha_n}}{\left(C_A - C_B.\sum_1^{n-1}\alpha_i\right)^{\alpha_n}}\right]^{-1}. \qquad (19)$$

II. **Cas particuliers.** — Il convient de retenir trois cas particuliers qui entraînent une simplification de l'expression de la concentration en complexe.

A. **Formation du premier complexe.** — 1° A^{a-} EST UNE BASE INFINIMENT FAIBLE. — Dans ce cas $K_{a_{(A)}} \to \infty$: donc $U \to 1$. — Les relations (10) et (12) s'expriment alors par :

$$[A_{\alpha_1}B] = C_B\left(1 + \frac{K_{c_{(1)}}V}{C_A^{\alpha_1}}\right)^{-1} \quad (20); \qquad [AB_{\beta_1}] = C_A\left(1 + \frac{K_{c_{(1)}}V^{\beta_1}}{C_B^{\beta_1}}\right)^{-1}. \quad (21)$$

2° B^{b+} EST UN ACIDE INFINIMENT FAIBLE. — Dans le cas $K_{a_{(B)}} \to 0$; donc $V \to 1$. Les expressions (10) et (12) deviennent :

$$[A_{\alpha_1}B] = C_B\left(1 + \frac{K_{c_{(1)}}U^{\alpha_1}}{C_A^{\alpha_1}}\right)^{-1} \quad (22); \qquad [AB_{\beta_1}] = C_A\left(1 + \frac{K_{c_{(1)}}U}{C_B^{\beta_1}}\right)^{-1}. \quad (23)$$

3° A^{a-} ET B^{l+} SONT DES ACIDE ET BASE INFINIMENT FAIBLES. — Les relations (10) et (12) se simplifient :

$$[A_{\alpha_1}B] = C_B\left(1 + \frac{K_{c_{(1)}}}{C_A^{\alpha_1}}\right)^{-1} \quad (24) ; \qquad [AB_{\beta_1}] = C_A\left(1 + \frac{K_{c_{(1)}}}{C_B^{\beta_1}}\right)^{-1}. \quad (25)$$

B. **Formation des complexes suivants.** — Les mêmes simplifications apparaissent dans les formules littérales des concentrations des second... et $n^{\text{ième}}$ complexes.

CHAPITRE II

Méthode de détermination de la formule et de la constante de stabilité des complexes par spectrophotométrie.

L'exposé théorique précédent, fondé sur l'étude des courbes $D_\lambda = f(p\text{H})$ et $\lambda_{max} = g(p\text{H})$, peut servir de base à une méthode générale de détermination des formules et des constantes de stabilité susceptible d'être adaptée à toute technique physique permettant d'établir la concentration en complexe d'une solution, à un facteur près. Les complexes métalliques de nombreuses molécules organiques étant colorés, nous avons fait appel à la spectrophotométrie.

Selon la loi de Beer-Lambert, la densité optique, $D = \log \frac{I_0}{I}$, est proportionnelle à l'épaisseur traversée l et à la concentration C en corps absorbant ; le coefficient de proportionnalité, appelé coefficient d'absorption ε_λ, dépend de la longueur d'onde de la lumière : $D_\lambda = \varepsilon_\lambda C l$.

Or, les densités optiques sont additives : la densité optique d'une solution renfermant plusieurs corps qui absorbent une radiation lumineuse de même longueur d'onde, s'exprime par:

$$D_\lambda = \sum_{i=1}^{i=n} \varepsilon_{\lambda(i)} C_{(i)} l.$$

Supposons que la loi de Beer-Lambert soit vérifiée et que seuls les complexes $A_{\alpha_1}B$, $A_{\alpha_1+\alpha_2}B$, ..., $A_{\alpha_1+\alpha_2+\ldots+\alpha_n}B$ absorbent de la lumière pour la longueur d'onde choisie. Nous pouvons élaborer la théorie suivante :

I. **Cas général : Les ions réactifs sont une base faible et un acide faible.** — A. **Formation du premier complexe.** — Il convient de

considérer successivement le complexe formé en présence d'un excès de A^{a-} puis d'un excès de B^{b+}.

1° Le complexe est formé en présence d'excès de A^{a-}. — La valeur de la concentration en complexe $A_{\alpha_1}B$ donnée par la relation (10) permet d'écrire la densité optique (sous 1 cm d'épaisseur) :

$$D_\lambda = \varepsilon_{\lambda(1)} C_B \left(1 + \frac{K_{c_{(1)}} U^{\alpha_1} V}{C_A^{\alpha_1}} \right)^{-1}. \qquad (26)$$

Dans cette expression figurent trois inconnues : α_1, $K_{c(1)}$, $\varepsilon_{\lambda(1)}$. La méthode la plus simple et la plus rapide pour obtenir trois équations consiste à mesurer la densité optique D_λ de trois solutions qui diffèrent par leur concentration en A ou par leur pH (U et V sont des fonctions de pH).

Remarques. — *a*) La méthode la plus générale, et qui s'applique aux cas particuliers énoncés plus haut, consiste à mesurer D_λ pour trois valeurs différentes de C_A.

Il est toutefois préférable de faire varier le pH : en effet :

$$\Delta C_A / C_A < \alpha_1 C_B / C_A ;$$

or, C_B ne peut être pris inférieur à une certaine valeur, au-dessous de laquelle la concentration en complexe serait trop faible ; il faut donc prendre C_A aussi grand que le permet la solubilité de A.

b) La densité optique D_λ est proportionnelle à la concentration C_B.

c) Le rapport des densités optiques est indépendant de la longueur d'onde.

Notons que ces deux dernières remarques sont vérifiées expérimentalement.

a) *Détermination de* α_1 et $K_{c_{(1)}}$ (formule et constante de stabilité du premier complexe). — Affectons des indices 1, 2, 3, ..., les grandeurs se rapportant à des solutions de pH croissants : $pH_1 > pH_2 > pH_3$ ...

Le rapport des densités optiques de deux solutions différant par leur pH permet d'éliminer l'inconnue $\varepsilon_{\lambda(1)}$. En posant :

$$m_{(2,1)} = \frac{D_2}{D_1} ; \quad m_{(3/1)} = \frac{D_3}{D_1} ; \quad m_{(3/2)} = \frac{D_3}{D_2}$$

on peut exprimer la constante de stabilité :

$$K_{c_{(1)}} = \frac{m_{(2/1)} - 1}{U_1^{\alpha_1} V_1 - m_{(2/1)} U_2^{\alpha_1} V_2} C_A^{\alpha_1} = \frac{m_{(3/1)} - 1}{U_1^{\alpha_1} V_1 - m_{(3/1)} U_3^{\alpha_1} V_3} C_A^{\alpha_1}. \qquad (27)$$

La détermination de $K_{c_{(1)}}$ est subordonnée à celle de α_1 qui conduit à envisager deux éventualités :

— Les propriétés chimiques du complexe permettent d'affecter à

α_1 certaines valeurs 1, 2 ou 3/2 par exemple. On essaie ces valeurs hypothétiques : le premier nombre qui vérifie les égalités (27) précédentes, est la solution.

— Si l'on n'a aucune idée sur la valeur de α_1, il faut résoudre l'équation. On obtient l'expression :

$$p.P^{\alpha_1} = q.Q^{\alpha_1} + r$$

avec :

$$p = m_{(2/1)}(m_{(3/1)} - 1)\frac{V_2}{V_1}, \quad q = m_{(3/1)}(m_{(2/1)} - 1)\frac{V_3}{V_1}$$

$$P = \frac{U_2}{U_1}, \quad Q = \frac{U_3}{U_1} \quad \text{et} \quad r = m_{(3/1)} - m_{(2/1)}.$$

La résolution graphique est possible.

b) *Détermination du coefficient d'absorption* $\varepsilon_{\lambda_{(1)}}$. — Extrait de la relation (26), $\varepsilon_{\lambda_{(1)}}$ s'écrit :

$$\varepsilon_{\lambda(1)} = \frac{D_\lambda}{C_B}\left(1 + \frac{K_{c_{(1)}} U^{\alpha_1} V}{C_A^{\alpha_1}}\right). \qquad (28)$$

Si l'on affecte, comme précédemment, des indices 1, 2, 3 les grandeurs se rapportant à des solutions de *p*H croissant, on obtient des valeurs différentes de $\varepsilon_{\lambda_{(1)}}$ entre lesquelles il devient possible d'éliminer $K_{c_{(1)}}$.

Compte tenu du fait que $D_2 = m_{(2/1)} D_1$ et que $D_3 = m_{(3/1)} D_1$, la valeur du coefficient d'absorption s'exprime par :

$$\varepsilon_{\lambda(1)} = \frac{D_2}{C_B} \cdot \frac{U_1^{\alpha_1}V_1 - U_2^{\alpha_1}V_2}{U_1^{\alpha_1}V_1 - m_{(2/1)}U_2^{\alpha_1}V_2} = \frac{D_3}{C_B} \cdot \frac{U_1^{\alpha_1}V_1 - U_3^{\alpha_1}V_3}{U_1^{\alpha_1}V_1 - m_{(3/1)}U_3^{\alpha_1}V_3}. \qquad (29)$$

Ce système d'équation (29) analogue au système (27) permet de déterminer α_1 et $\varepsilon_{\lambda(1)}$.

Remarque. — La courbe expérimentale $D = f(pH)$ donne une indication de la valeur de $\varepsilon_{\lambda(1)}$: au point d'inflexion N, le premier complexe atteint une concentration maximum voisine de C_B donc : $D_N \neq \varepsilon_1 C_B$. On a ainsi une vérification directe non seulement de $\varepsilon_{\lambda_{(1)}}$ mais aussi de $\alpha_{(1)}$ et de $K_{c_{(1)}}$.

2° Le complexe est formé en présence d'un excès de B^{b+}. — Le premier complexe formé dans ce cas a pour formule AB_{β_1} ; un raisonnement identique au précédent conduit à des relations analogues à celles établies plus haut.

a) *Détermination de* α_1 *et* $K_{c_{(1)}}$:

$$K_{c_{(1)}} = \frac{m_{(2/1)} - 1}{U_1 V_1^{\beta_1} - m_{(2/1)} U_2 V_2^{\beta_1}} C_B^{\beta_1} = \frac{m_{(3/1)} - 1}{U_1 V_3^{\beta} - m_{(3/1)} U_3 V_3^{\beta_1}} C_B^{\beta_1}. \qquad (30)$$

b) *Détermination du coefficient d'absorption* $\varepsilon_{\lambda_{(1)}}$:

$$\varepsilon_{\lambda_{(1)}} = \frac{D_2}{C_A} \cdot \frac{U_1V_1^{\beta_1} - U_2V_2^{\beta_1}}{U_1V_1^{\beta_1} - m_{(2/1)}U_2V_2^{\beta_1}} = \frac{D_3}{C_A} \cdot \frac{U_1V_1^{\beta_1} - U_3V_3^{\beta_1}}{U_1V_1^{\beta_1} - m_{(3/1)}U_3V_3^{\beta_1}}. \qquad (31)$$

B. **Formation du second complexe : Les complexes $A_{\alpha_1}B$ et $A_{\alpha_1+\alpha_2}B$ coexistent.** — Ces complexes se forment pour des valeurs de pH comprises entre $p\mathrm{H}_{(N)}$ et $p\mathrm{H}_{(0)}$ (fig. 1 et 2). La densité optique, dans ce cas, a pour expression :

$$D_\lambda = \varepsilon_{\lambda(1)}[A_{\alpha_1}B] + \varepsilon_{\lambda(2)}[A_{\alpha_1+\alpha_2}B]. \qquad (32)$$

La détermination de α_2, $K_{c_{(2)}}$ et $\varepsilon_{\lambda_{(2)}}$ peut se ramener sur un problème identique au précédent. En effet, la concentration totale en B s'exprime par :

$$C_B = [A_{\alpha_1}B] + [A_{\alpha_1+\alpha_2}B]. \qquad (33)$$

Éliminons $[A_{\alpha_1}B]$ entre les deux équations (32) et (33) et posons :

$$D_\lambda - \varepsilon_\lambda C_{B_{(1)}} = \Delta_2, \qquad \varepsilon_{\lambda_{(2)}} - \varepsilon_{\lambda_{(1)}} = \eta_2$$

nous obtenons :

$$\Delta_2 = \eta_2[A_{\alpha_1+\alpha_2}B].$$

On remplace dans cette expression la concentration du complexe par sa valeur calculée (18) :

$$\Delta_2 = \eta_2 C_B \left(1 + \frac{K_{c_{(2)}}U^{\alpha_2}}{C_2^{\alpha_2}}\right)^{-1} \qquad (34)$$

en posant $(C_A - \alpha_1 C_B) = C_2$. Cette expression est analogue à (26) ; le calcul de α_2, $K_{c_{(2)}}$ et $\varepsilon_{\lambda_{(2)}}$ se trouve donc ramené au calcul précédent.

C. **Généralisation : formation du $n^{\text{ième}}$ complexe.** — Lorsque le $(n-1)^{\text{ième}}$ et le $n^{\text{ième}}$ complexe coexistent, le calcul conduit à :

$$\Delta_n = \eta_n C_B \left(1 + \frac{K_{c_{(n)}}U^{\alpha_n}}{C_{(n)}^{\alpha_n}}\right)^{-1}$$

en posant :

$$C_A - \sum_1^{n-1} \alpha_i C_B = C_{(n)}.$$

II. **Cas particulier.** — Les complexes formés à partir d'acides ou de bases faibles posent, nous l'avons vu, des problèmes particuliers :

1) **A^{a-} est une base infiniment faible et B^{b+} un acide infiniment faible.** — Les facteurs U et V sont égaux à 1. La variation de pH ne modifie pas

la concentration en complexe : la densité optique est constante. Il faut faire varier C_A au lieu de pH. Si l'on affecte les indices 1, 2, 3, ... aux grandeurs se rapportant à des solutions caractérisées par des C_A croissants ($C_{A_{(1)}} > C_{A_{(2)}} > C_{A_{(3)}} \ldots$), on peut effectuer le calcul de α_1, $K_{c_{(1)}}$ et $\varepsilon_{\lambda_{(1)}}$.

$$K_{c_{(1)}} = \frac{m_{(2/1)} - 1}{C_{A_1}^{-\alpha_1} - m_{(2/1)} C_{A_2}^{-\alpha_1}} = \frac{m_{(3/1)} - 1}{C_{A_1}^{-\alpha_1} - m_{(3/1)} C_{A_3}^{-\alpha_1}} \qquad (35)$$

$$\varepsilon_{\lambda_{(1)}} = \frac{D_2}{C_B} \cdot \frac{C_{A_1}^{-\alpha_1} - C_{A_2}^{-\alpha_1}}{C_{A_1}^{-\alpha_1} - m_{(2/1)} C_{A_2}^{-\alpha_1}} = \frac{D_3}{C_B} \cdot \frac{C_{A_1}^{-\alpha_1} - C_{A_3}^{-\alpha_1}}{C_{A_1}^{-\alpha_1} - m_{(3/1)} C_{A_3}^{-\alpha_1}}. \qquad (36)$$

La détermination de α_2, $K_{c_{(2)}}$, $\varepsilon_{\lambda_{(2)}}$ et de α_n, $K_{c_{(n)}}$, $\varepsilon_{\lambda_{(n)}}$ se ramène, comme dans le cas général, à un calcul identique à celui de α_1, $K_{c_{(1)}}$, $\varepsilon_{\lambda_{(1)}}$.

2) **A^{a-} est une base infiniment faible.** — Si l'on opère en présence d'un excès de B, la méthode générale est applicable.

3) **B^{b+} est un acide infiniment faible.** — Le calcul général reste applicable, en opérant en présence d'un excès de A^{a-}.

DEUXIÈME PARTIE

THÉORIE GÉNÉRALE : RÉACTION ACIDE-BASE

CHAPITRE PREMIER

Méthode de détermination des constantes d'acidité par spectrophotométrie dans l'ultra-violet.

Considérons un polyacide AH_a susceptible de céder successivement plusieurs protons selon les équilibres :

$$AH_a \rightleftarrows AH_{a-1}^{-} + H^+$$
$$AH_{a-1}^{-} \rightleftarrows AH_{a-2}^{2-} + H^+$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$AH^{(a-1)-} \rightleftarrows A^{a-} + H^+$$

définis par les constantes d'acidité $K_{a_{(1)}}$, $K_{a_{(2)}}$, ..., $K_{a_{(n)}}$.

I. **Détermination de la première constante d'acidité.** — A. **Calcul de la densité optique en fonction des caractères physicochimiques du milieu réactionnel.** — La constante d'acidité $K_{a_{(1)}}$ s'exprime par :

$$K_{a_{(1)}} = \frac{[AH^-_{a-1}] \cdot [H^+]}{[AH_a]}. \qquad (37)$$

Désignons par C_A la concentration totale de l'électrolyte A introduit dans le milieu réactionnel :

$$C_A = [AH_a] + [AH^-_{a-1}]. \qquad (38)$$

Calculée à partir de (37) et (38) la concentration en AH^-_{a-1}, en fonction de C_A, du pH et de la constante d'acidité $K_{a_{(1)}}$, est :

$$[AH^-_{a-1}] = C_A\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a_{(1)}}}\right)^{-1}. \qquad (39)$$

Le calcul de $K_{a_{(1)}}$ peut s'étayer sur toute méthode physique permettant de déterminer la concentration en AH^-_{a-1} à un facteur près. On suppose que la loi de Beer-Lambert est vérifiée et que les ions AH_a et AH^-_{a-1} absorbent la radiation choisie. La densité optique D_λ s'exprime par :

$$D_\lambda = \varepsilon_{\lambda(1)}[AH_a] + \varepsilon_{\lambda(2)}[AH^-_{a-1}]. \qquad (40)$$

Éliminons $[AH_a]$ entre les expressions (38) et (40) et remplaçons $[AH^-_{a-1}]$ par sa valeur (39) :

$$D_\lambda - \varepsilon_{\lambda(1)}C_A = C_A(\varepsilon_{\lambda(2)} - \varepsilon_{\lambda(1)})\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a_{(1)}}}\right)^{-1}. \qquad (41)$$

B. **Détermination de la constante d'acidité et des coefficients d'absorption.** — Dans l'expression (41) figurent trois inconnues $K_{a_{(1)}}$, $\varepsilon_{\lambda_{(1)}}$ et $\varepsilon_{\lambda_{(2)}}$. On a recours à la mesure de la densité optique de trois solutions qui diffèrent uniquement par leur pH. On aboutit à un système de trois équations à trois inconnues.

$$D_1 - \varepsilon_{\lambda(1)}C_A = C_A(\varepsilon_{\lambda(1)} - \varepsilon_{\lambda(2)})\left(1 + \frac{[H^+]_1}{K_{a_{(1)}}}\right)^{-1} \qquad (42)$$

$$D_2 - \varepsilon_{\lambda(1)}C_A = C_A(\varepsilon_{\lambda(1)} - \varepsilon_{\lambda(2)})\left(1 + \frac{[H^+]_2}{K_{a_{(1)}}}\right)^{-1} \qquad (43)$$

$$D_3 - \varepsilon_{\lambda(1)}C_A = C_A(\varepsilon_{\lambda(1)} - \varepsilon_{\lambda(2)})\left(1 + \frac{[H^+]_3}{K_{a_{(1)}}}\right)^{-1}. \qquad (44)$$

Calcul de $K_{a_{(1)}}$. — Le calcul conduit aux expressions suivantes que nous désignerons par M.

$$\frac{D_3 - D_1}{D_2 - D_1} \cdot \frac{[H^+]_2 - [H^+]_1}{[H^+]_3 - [H^+]_2} = \left(1 + \frac{[H^+]_2}{K_{a_{(1)}}}\right)\left(1 + \frac{[H^+]_3}{K_{a_{(1)}}}\right)^{-1} = M. \qquad (45)$$

Les valeurs expérimentales de D et de $[H^+]$, introduites dans le premier membre de l'équation, donnent la valeur numérique de M. La constante K_a s'exprime par :

$$K_{a(1)} = \frac{[H^+]_2 - M[H^+]_3}{M - 1}. \qquad (46)$$

Calcul de $\varepsilon_{\lambda_{(1)}}$. — Si l'on veut bien considérer, d'après les expressions précédentes (43), (44) et (45) que :

$$M = \frac{D_3 - \varepsilon_{\lambda(1)} C_A}{D_2 - \varepsilon_{\lambda(1)} C_A} \qquad (47)$$

le calcul du coefficient d'absorption $\varepsilon_{\lambda_{(1)}}$ se trouve facilité :

$$\varepsilon_{\lambda(1)} = \frac{MD_2 - D_3}{M - 1} \cdot \frac{1}{C_A}. \qquad (48)$$

Calcul de $\varepsilon_{\lambda_{(2)}}$. — On pose : $\Delta_3 = D_3 - \varepsilon_{\lambda_{(1)}} C_A$ et $\eta_{(2)} = \varepsilon_{\lambda_{(2)}} - \varepsilon_{\lambda_{(1)}}$
Compte tenu de l'équation (45), l'élimination de $K_{a_{(1)}}$ entre (43) et (44) conduit à l'expression :

$$\eta_{(2)} = \frac{[H^+]_2 - [H^+]_3}{[H^+]_2 - M[H^+]_3} \cdot \frac{\Delta_3}{C_A}. \qquad (49)$$

Remarque. — Le calcul montre que, dans certains cas, une détermination plus rapide de $\varepsilon_{\lambda_{(1)}}$ est possible : lorsque le pK_a de l'équilibre acide-base étudié est assez élevé, on peut choisir $[H^+]_1$ suffisamment grand devant $[H^+]_2$ et devant $[H^+]_3$ pour que M tende vers la limite :

$$M_{\text{limite}} = \frac{D_3 - D_1}{D_2 - D_1}. \qquad (50)$$

La valeur du coefficient d'absorption $\varepsilon_{\lambda_{(1)}}$ se simplifie : $\varepsilon_{\lambda_{(1)}} = D_1/C_A$. On vérifie expérimentalement que la densité optique de certaines solutions très acides est indépendante du pH.

II. **Détermination des constantes d'acidité suivantes.** — A pH moins acide, l'équilibre suivant s'établit, il lui correspond la constante d'acidité :

$$K_{a_{(2)}} = \frac{[AH_{a-2}^{2-}] \cdot [H^+]}{[AH_{a-1}^{-}]}. \qquad (51)$$

La concentration totale C_A a pour valeur :

$$C_A = [AH_a] + [AH_{a-1}^{-}] + [AH_{a-2}^{2-}]. \qquad (52)$$

Compte tenu de (37) et de (51), elle peut s'exprimer :

$$C_A = \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a_{(1)}} K_{a_{(2)}}} + \frac{[H^+]}{K_{a_{(2)}}} + 1\right)[AH^{2-}_{a-2}]. \qquad (53)$$

Si le pH est bien supérieur à $pK_{a_{(1)}}$, il est permis de négliger le premier terme du facteur et d'écrire que :

$$[AH^{2-}_{a-2}] = C_A\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a_{(2)}}}\right)^{-1}. \qquad (54)$$

La densité optique a pour expression :

$$D_\lambda = \varepsilon_{\lambda(1)}[AH_a] + \varepsilon_{\lambda(2)}[AH^-_{a-1}] + \varepsilon_{\lambda(3)}[AH^{2-}_{a-2}]. \qquad (55)$$

On peut admettre que $[AH_a]$ est négligeable et, pour une longueur d'onde convenablement choisie ($\varepsilon_{\lambda_{(1)}} < \varepsilon_{\lambda_{(2)}}$), écrire que :

$$D_\lambda = \varepsilon_{\lambda(2)}[AH^-_{a-1}] + \varepsilon_{\lambda(3)}[AH^{2-}_{a-2}]. \qquad (56)$$

Les expressions (54) et (56) sont analogues à (39) et (40) : le calcul de $K_{a_{(2)}}$ et de $\varepsilon_{\lambda_{(3)}}$ se ramène au problème précédent.

Il en est de même pour $K_{a_{(3)}}$, $\varepsilon_{\lambda_{(4)}}$, ..., $K_{a_{(n)}}$, $\varepsilon_{\lambda_{(n+1)}}$.

CHAPITRE II

Calcul nomographique des concentrations en « acide » et en « base ».

Une fois déterminées les constantes d'acidité, il est réciproquement possible de calculer les concentrations en « acide » et en « base ». Considérons le premier équilibre acide-base :

$$AH_a \rightleftarrows AH^-_{a-1} + H^+$$

compte tenu des expressions (37) et (38), la concentration C_A s'écrit :

$$C_A = [AH^-_{a-1}]\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a_{(1)}}}\right) = [AH_a]\left(1 + \frac{K_{a_{(1)}}}{[H^+]}\right). \qquad (57)$$

Nous retrouvons les facteurs U et V introduits dans la première partie (p. 422) :

$$C_A = [AH^-_{a-1}].U = [AH_a].V. \qquad (58)$$

On peut généraliser ce raisonnement en le rapportant à l'équilibre :

$$\text{Acide} \rightleftarrows \text{Base} + H^+.$$

L'expression (58) devient très générale :

$$C_{total} = [\text{Base}]\ U = [\text{Acide}]\ V.$$

Les fonctions U et V apparaissent dans les calculs chaque fois que, au cours de l'étude d'une réaction, on doit tenir compte de la concentration en « acide » ou en « base ». Comme nous l'avons montré dans les précédents chapitres, elles interviennent dans les calculs de détermination de la formule et des constantes de stabilité des complexes formés par l'association de tels « acides » et « bases ». L'emploi d'un abaque permettant d'obtenir rapidement la valeur numérique de U et de V abrège les opérations nécessaires pour résoudre ce problème.

Construction de l'abaque [38]. — Considérons les relations :

$$U = 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \qquad \text{et} \qquad V = 1 + \frac{K_a}{[H^+]}.$$

On peut écrire :

$$\log (U - 1) = pK_a - pH$$

et :

$$\log (V - 1) = pH - pK_a.$$

Le calcul de U et V se trouve ramené à celui d'une différence entre deux valeurs. Traçons trois axes verticaux équidistants : sur celui de gauche, portons au module 50 les logarithmes des valeurs de (U — 1) de 0,01 à 1 000 ; sur celui de droite, on établit l'échelle des valeurs de pK_a de 0 à 14, au pas de 50 mm par unité.

L'axe du milieu sert de support aux valeurs de pH de 0 à 14 qui sont portées au pas de 25 mm par unité. L'origine 0 de cette échelle est déterminée par son intersection avec la droite qui relie les cotes respectives 0 et 1 de l'axe de droite et celui de gauche (fig. 3).

L'encombrement d'un abaque permettant de déterminer les valeurs de (U — 1) pour des pH et des pK_a de 0 à 14, est tel qu'il est préférable soit d'établir plusieurs abaques, soit de prévoir, sur les axes des pH et des pK_a, plusieurs échelles donnant les résultats pour des valeurs suivantes :

pH de 0 à 7	pK de 0 à 5
pH de 5 à 12	pK de 5 à 10
pH de 10 à 14	pK de 10 à 14.

Le même abaque peut être utilisé pour le calcul des valeurs de V [1] : l'axe de droite représente les valeurs de pH, celui du milieu porte celles de pK_a.

---

[1] *Nota.* — On remarque en effet que $\log (U - 1) = \log \frac{1}{V - 1} = pK_a - pH$.

Emploi de l'abaque. — Pour déterminer le facteur U, on joint la valeur de pK_a, noté sur l'échelle de droite à celle du pH prise sur l'échelle du milieu. Le point d'intersection de cette droite avec l'axe

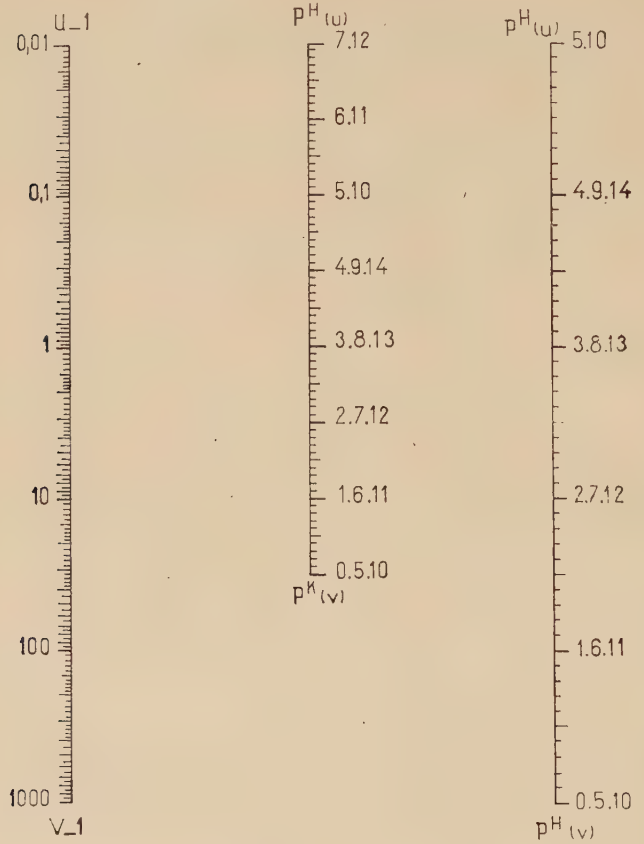


Fig. 3.

de gauche donne, par lecture directe, la valeur U — 1 ; il suffit d'ajouter 1 à la valeur obtenue pour connaître celle de U. Une opération analogue permet la détermination du facteur V. Par exemple pour pH = 2,4 et pK_a = 2,9 on trouve U — 1 = 3.

TROISIÈME PARTIE

APPLICATIONS EXPÉRIMENTALES : ÉTUDE DE QUELQUES COMPLEXES FERRIQUES DE MOLÉCULES THÉRAPEUTIQUES

CHAPITRE PREMIER

Détermination de la formule et de la constante de stabilité des complexes ferri-sulfosalicyliques et ferri-salicyliques.

I. **Travaux antérieurs.** — Les complexes ferri-sulfosalicyliques [39] à [45] et ferri-salicyliques [46] à [50] ont fait l'objet de nombreux travaux ; les plus récents sont ceux d'Agren [44] [49] et ceux de Vareille [45] [50].

Représentons par AH l'ion bivalent correspondant à l'acide sulfosalicylique :

$$\left[SO_3 - \overset{\vee}{C}_6H_3 \begin{matrix} OH \\ COO \end{matrix}\right]^{2-}$$

ou l'ion monovalent salicylate :

$$\left[C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ COO \end{matrix}\right]^{-}$$

Les deux auteurs cités plus haut, démontrent par la méthode de Job que les premiers complexes ont pour formule AFe et admettent la formation de trois complexes successifs suivant les équilibres :

$$AH + Fe \rightleftarrows AFe + H^+$$
$$AH + AFe \rightleftarrows A_2Fe + H^+$$
$$AH + A_2Fe \rightleftarrows A_3Fe + H^+.$$

Ils calculent ensuite par leur méthode respective les constantes d'équilibre apparentes correspondantes.

Nous avons appliqué à cette étude des complexes ferriques des acides sulfosalicyliques et salicyliques la méthode de détermination des for-

mules et des constantes de stabilité proposée dans la première partie de ce mémoire.

II. Compléments théoriques concernant les acides-phénols. — Nous admettons, avec Agren et Vareille que les cations Fe^{3+} s'associent aux anions AH, avec libération de protons (ionisation de la fonction phénol) ; mais nous évitons volontairement toute hypothèse sur le nombre d'ions qui entrent dans la formation des complexes.

A. **Formation du premier complexe.** — Nous avons envisagé la double éventualité de la formation du complexe en présence d'un excès de l'anion AH et d'un excès du cation Fe.

1° En présence d'un excès de AH. — On peut écrire :

$$\alpha_1 AH + Fe^{3+} \rightleftarrows A_{\alpha_1}Fe + \alpha_1 H^+ \ (^1)$$

$$K_{c_{(1)}} = \frac{[AH]^{\alpha_1}[Fe^{3+}]}{[A_{\alpha_1}Fe].[H^+]^{\alpha_1}}.$$

La constante d'équilibre ainsi définie est égale à celle que nous avons établie dans l'exposé général de la méthode, au facteur $[H^+]^{\alpha_1}$ près.

Dans le cas particulier du complexe $A_{\alpha_1}Fe$, la relation (26) qui exprime la densité optique devient :

$$D_\lambda = \varepsilon_{\lambda(1)} C_{Fe}\left(1 + \frac{K_{c_{(1)}}([H^+].U)^{\alpha_1}V}{C_A^{\alpha_1}}\right)^{-1} \qquad (59)$$

C_{Fe} désignant la concentration totale en Fe III, C_A la concentration totale en acide sulfosalicylique ou en acide salicylique.

La constante de stabilité et le coefficient d'absorption s'expriment par :

$$\left.\begin{aligned} K_{c_{(1)}} &= \frac{(m_{(2/1)} - 1)C_A^{\alpha_1}}{([H^+]_1U_1)^{\alpha_1}V_1 - m_{(2/1)}([H^+]_2U_2)^{\alpha_1}V_2} \\ &= \frac{(m_{(3/1)} - 1)C_A^{\alpha_1}}{([H^+]_1U_1)^{\alpha_1}V_1 - m_{(3/1)}([H^+]_3U_3)^{\alpha_1}V_3} \end{aligned}\right\} \qquad (60)$$

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{\lambda(1)} &= \frac{D_2}{C_{Fe}} \cdot \frac{([H^+]_1U_1)^{\alpha_1}V_1 - ([H^+]_2U_2)^{\alpha_1}V_2}{([H^+]_1U_1)^{\alpha_1}V_1 - m_{(2/1)}([H^+]_2U_2)^{\alpha_1}V_2} \\ &= \frac{D_3}{C_{Fe}} \cdot \frac{([H^+]_1U_1)^{\alpha_1}V_1 - ([H^+]_3U_3)^{\alpha_1}V_3}{([H^+]_1U_1)^{\alpha}V_1 - m_{(3/1)}([H^+]_3U_3)^{\alpha_1}V_3} \end{aligned}\right\} \qquad (61)$$

(1) *Remarque.* — Si la libération de α_1 ions H^+ nous conduisait à des résultats absurdes (« constante de stabilité » K_c dépendant du pH) il faudrait envisager non plus la libération de α_1 ions H^+ mais de x_1 ions H^+ (x_1 nombre entier ou fractionnaire, éventuellement égal à zéro).

2° En présence d'un excès de Fe. — $K_{c_{(1)}}$ et $\varepsilon_{\lambda(1)}$ s'expriment par :

$$K_{c_{(1)}} = \frac{(m_{(2/1)} - 1)C_{Fe}^{\beta_1}}{[H^+]_1 U_1 V_1^{\beta_1} - m_{(2/1)}[H^+]_2 U_2 V_2^{\beta_1}} = \frac{(m_{(3/1)} - 1)C_{Fe}^{\beta_1}}{[H^+]_1 U_1 V_1^{\beta_1} - m_{(3/1)}[H^+]_3 U_3 V_3^{\beta_1}} \quad (62)$$

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{\lambda(1)} &= \frac{D_2}{C_A} \cdot \frac{[H^+]_1 U_1 V_1^{\beta_1} - [H^+]_2 U_2 V_2^{\beta_1}}{[H^+]_1 U_1 V_1^{\beta_1} - m_{(2/1)}[H^+]_2 U_2 V_2^{\beta_1}} \\ &= \frac{D_3}{C_A} \cdot \frac{[H^+]_1 U_1 V_1^{\beta_1} - [H^+]_3 U_3 V_3^{\beta_1}}{[H^+]_1 U_1 V_1^{\beta_1} - m_{(3/1)}[H^+]_3 U_3 V_3^{\beta_1}} \end{aligned}\right\} \quad (63)$$

B. **Formation des complexes suivants.** — Dans la théorie générale, nous avons montré qu'il suffit de remplacer la densité optique de la solution D_λ par :

$$\Delta = D_\lambda - \varepsilon_1 C_B,$$

et le coefficient d'absorption par :

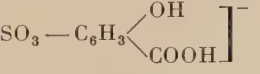
$$\eta = \varepsilon_{\lambda(2)} - \varepsilon_{\lambda(1)}$$

pour obtenir des formules analogues à celles relatives au premier complexe et permettant de calculer α_2, $K_{c_{(2)}}$ et $\varepsilon_{\lambda_{(2)}}$, etc. (p. 428).

Il en est de même dans le cas des 2e et 3e complexes ferrisulfosalicyliques et ferri-salicyliques, dont nous admettons la formation suivant les équilibres :

$$\alpha_2 AH + A_{\alpha_1} Fe \rightleftarrows A_{\alpha_1 + \alpha_2} Fe + \alpha_2 H^+$$
$$\alpha_3 AH + A_{\alpha_1 + \alpha_2} Fe \rightleftarrows A_{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3} Fe + \alpha_3 H^+.$$

III. **Etude des complexes ferrisulfosalicyliques.** — L'importante solubilité de l'ion sulfosalicylate :



facilite l'étude des complexes ferrisulfosalicyliques. On peut, quelle que soit la valeur du *p*H, fixer la concentration totale en acide salicylique à 10^{-2} M : ceci permet de déterminer les formules et de calculer les constantes de stabilité tant du premier complexe (existant à des *p*H acides) que des deuxième et troisième complexes (existant à des *p*H moins acides), formés en présence d'un large excès d'acide sulfosalicylique.

Dans le cas du premier complexe, nous avons retrouvé les résultats, en opérant avec un excès de Fe^{3+} (méthode utilisable pour l'étude des complexes ferriques de molécules peu solubles au *p*H acide).

Nous avons également vérifié que l'expression de la densité optique D est bien de forme : $D_\lambda = aC_B$.

A. **Étude des trois complexes ferrisulfosalicyliques en présence d'un excès d'acide sulfosalicylique.** — 1° Technique expérimentale. — a) *Matériel.* — Nous avons utilisé un *p*H Quéret à électrode de verre que nous avons étalonné en plusieurs points de l'échelle au moyen de tampons Merck, ainsi qu'un spectrophotomètre de Bonet-Maury (Jouan, constructeur).

b) *Mode opératoire.* — On prépare tout d'abord les solutions des agents réactifs et celles destinées à fixer le *p*H et la force ionique :

Acide sulfosalicylique (Merck pour analyse) . . .	10^{-1} M
Nitrate ferrique (R. P.).	10^{-2} M
Nitrate de sodium (R. P.)	» M
Acide nitrique (pour toxicologie)	» M
Ammoniaque (pour analyse)	» M

Ces liqueurs de base permettent d'obtenir des milieux réactionnels de *p*H variables dont la concentration en acide sulfosalicylique est $C_A = 10^{-2}$ M, en Fe III $C_{Fe} = 10^{-4}$ M et la force ionique 0,25. Leurs densités optiques sont mesurées sous une épaisseur de 2 cm à la température de 18° ± 1° C.

2° Résultats expérimentaux. Calculs. — a) *Données préliminaires.* — Les constantes d'acidité des divers couples acide-base qui interviennent au cours de la réaction sont les suivantes [27] :

— acide sulfosalicylique : $pK_{a_{(1)}} = 2{,}86$; $pK_{a_{(2)}} = 11{,}74$;

— ion ferrique : $pK_a = 2{,}6$.

b) *Étude du premier complexe.* — *L'examen des graphiques* $D_{500} = f(pH)$ et $\lambda_{max} = g(pH)$ *conduit aux conclusions suivantes :*

— entre des *p*H voisins de 0,5 et de 2 le premier complexe se forme seul ; $\lambda_{max} = 512$ mμ ;

— entre des *p*H voisins de 2 et 5,3 le premier et le second complexes sont en équilibre.

Les mesures de la densité optique D_{500} *de solutions à divers p*H *permettent de déterminer* α_1, $pK_{c_{(1)}}$ *et* $\varepsilon_{500_{(1)}}$.

Résultats expérimentaux

pH	0,7	1	1,3	1,6
D_{500}	0,142	0,252	0,320	0,350

Dans les formules (60) et (61) on attribue à α_1 des valeurs croissantes, en commençant par $\alpha_1 = 1$. Un abaque établi précédemment (p. 434) permet de déterminer rapidement les valeurs de U et V aux divers pH :

Calculs préliminaires.

pH	U	V	UV[H+]
0,7	145,6	1,012	29,34
1	73,45	1,025	7,53
1,3	37,32	1,050	1,94
1,6	19,20	1,100	0,42

Les expressions littérales de $K_{c_{(1)}}$, de $\varepsilon_{500_{(1)}}$ et les rapports :

$$m_{(2/1)} = \frac{D_2}{D_1}, \qquad m_{(3/1)} = \frac{D_3}{D_1}, \text{ etc.,}$$

permettent d'obtenir par le calcul une série de résultats numériques. Dans le tableau suivant, les valeurs de $pK_{c_{(1)}}$ et $\varepsilon_{500_{(1)}}$ figurent en regard de celles de $m_{(2/1)}$, $m_{(3/1)}$, etc., qui leur correspondent.

Résultats numériques.

m	$pK_{c_{(1)}}$	$\varepsilon_{500_{(1)}}$
$m_{(2/1)} = 1,774$	3,31	1 720
$m_{(3/1)} = 2,260$	3,29	1 800
$m_{(4/1)} = 2,465$	3,28	1 785
$m_{(3/2)} = 1,270$	3,27	1 775
$m_{(4/2)} = 1,390$	3,25	1 800

Ces valeurs concordent, on en conclut :

$$\alpha_1 = 1 ; \quad pK_{c_{(1)}} = 3,28 \pm 0,05 ; \quad \varepsilon_{500_{(1)}} = 1\,770 \pm 50 \text{ cm}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$$

c) *Deuxième complexe. — L'examen des graphiques* $D_{500} = f(pH)$ *et* $\lambda_{max} = g(pH)$ *conduit aux conclusions suivantes :*

— entre des *p*H voisins de 2 et 5,3, le deuxième complexe est en équilibre avec le premier ;

— entre des *p*H voisins de 5,3 et 8,2, le deuxième complexe est en équilibre avec le troisième.

Les mesures de D_{500} *à divers p*H *permettent les calculs de* α_2, $K_{c_{(2)}}$ *et* $\varepsilon_{500_{(2)}}$.

Résultats expérimentaux.

*p*H	2,4	3,2	3,8	4,3
D_{500}	0,373	0,500	0,575	0,614

Donnons à α_2 la valeur 1 :

Calculs préliminaires.

*p*H	U	10^4 U.[H^+]
2,4	3,84	154,5
3,2	1,46	9.19
3,8	1,115	1,82
4,3	1,036	0,519

Dans le tableau suivant, nous avons porté les valeurs de $pK_{c_{(2)}}$ et de $\eta_{500_{(2)}}$, correspondant à celles des rapports :

$$m_{(2/1)} = \frac{\Delta_2}{\Delta_1}; \qquad m_{(3/1)} = \frac{\Delta_3}{\Delta_1}, \text{ etc. (p. 428).}$$

Résultats numériques.

m	$pK_{c_{(2)}}$	$\eta_{500_{(2)}}$
$m_{(2/1)} = 8,05$	— 1,02	1 403
$m_{(3/1)} = 12,2$	— 0,93	1 250
$m_{(4/1)} = 14,4$	— 0,99	1 252
$m_{(3/2)} = 1,52$	— 0,90	1 350
$m_{(4/2)} = 1,78$	— 0,97	1 350
$m_{(4/3)} = 1,18$	— 1,13	1 352

On déduit que $\alpha_2 = 1$ et $pK_{c_{(2)}} = -1 \pm 0{,}15$.

Nous avons posé que :

$$\varepsilon_{500_{(2)}} = \varepsilon_{500_{(1)}} + \eta_{500_{(2)}}$$

par conséquent :

$$\varepsilon_{500_{(2)}} = 3\,150 \pm 200 \text{ cm}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$$

d) *Troisième complexe. — L'examen des graphiques* $D_{500} = f(pH)$ et $\lambda_{max} = g(pH)$ *permet de conclure que :*

— entre des pH voisins de 5,3 et 8,2, le troisième complexe est en équilibre avec le deuxième ;

— entre des pH voisins de 8,2 et 9,5, le troisième complexe existe seul.

Les mesures de D_{500} *à divers* pH *permettent les calculs de* α_3, $K_{c_{(3)}}$ *et* $\varepsilon_{500_{(3)}}$.

Résultats expérimentaux.

pH	6,3	6,9	7,3	7,6
D_{500}	0,566	0,446	0,380	0,344

Donnons à α_3 la valeur 1 :

Calculs préliminaires.

pH	U	10^7 [H$^+$]
6,3	≠ 1	5,012
6,9	»	1,260
7,3	»	0,501
7,6	»	0,251

On peut dresser le tableau suivant :

Résultats numériques.

m	$pK_{c_{(3)}}$	$\eta_{500_{(3)}}$
$m_{(2/1)} = 2{,}87$	— 5,09	— 2 300
$m_{(3/1)} = 3{,}91$	— 4,94	— 1 650
$m_{(4/1)} = 4{,}46$	— 4,94	— 1 650
$m_{(3/2)} = 1{,}36$	— 4,79	— 1 630
$m_{(4/2)} = 1{,}55$	— 4,80	— 1 770
$m_{(4/3)} = 1{,}145$	— 4,80	— 1 650

On en conclut :

$$\alpha_3 = 1 \; ; \quad pK_{c_{(3)}} = -4{,}9 \pm 0{,}2$$

$$\varepsilon_{500_{(3)}} = 1\,350 \pm 700 \text{ cm}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$$

B. **Étude du premier complexe ferrisulfosalicylique en présence d'un excès de fer III.** — 1° Technique opératoire. — Nous avons suivi le mode opératoire précédemment décrit mais la concentration du milieu réactionnel en Fe III a été fixée à 10^{-2} M celle de l'acide sulfosalicylique à 10^{-4} M. La densité optique a été mesurée sous une épaisseur de 2 cm à la température de 18° ± 2.

2° Résultats expérimentaux. Calculs. — Les valeurs de la densité optique D_{500}, mesurées à divers *p*H compris entre 0,7 et 1,8, permettent de déterminer β_1, $K_{c_{(1)}}$ et $\varepsilon_{500_{(1)}}$:

Résultats expérimentaux.

*p*H	0,7	1	1,2	1,6
D_{500}	0,150	0,270	0,325	0,355

Donnons à β_1 la valeur 1 dans les formules (62) et (63). Effectuons les mêmes calculs que précédemment :

Résultats numériques.

m	$pK_{c_{(1)}}$	$\varepsilon_{500_{(1)}}$
$m_{(2/1)} = 1{,}8$	3,29	1 900
$m_{(3/1)} = 2{,}16$	3,29	1 850
$m_{(3/2)} = 1{,}20$	3,27	1 900
$m_{(4/1)} = 2{,}38$	3,32	1 820
$m_{(4/2)} = 1{,}32$	3,30	1 800

On en conclut que :

$$\beta_1 = 1 \; ; \quad pK_{c_{(1)}} = 3{,}28 \pm 0{,}03 \; ;$$

$$\varepsilon_{500} = 1\,850 \pm 50 \text{ cm}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$$

En dehors d'un léger écart en ce qui concerne la valeur du coefficient d'absorption, on retrouve les mêmes résultats que dans l'étude précédente.

C. **Comparaison avec les résultats publiés précédemment.** — 1° Formule des complexes. — Pour le premier complexe, notre méthode conduit au même résultat que celle de Job utilisée par Agren et par Vareille. En ce qui concerne les second et troisième complexes, notre méthode permet de montrer l'exactitude des formules admises par Agren et par Vareille.

2° Constantes de stabilité. — Le tableau suivant rappelle les résultats obtenus par les différents auteurs et les conditions expérimentales correspondantes :

Auteurs	$pK_{(1)}$	$pK_{(2)}$	$pK_{(3)}$	Température	Force ionique
Agren	2,68	— 0,98	— 4,68	25°	3
Vareille	2,9	— 1,3	— 4,8	18°	0,25
Résultats personnels	3,28	— 1,0	— 4,9	18°	0,25

IV. **Étude des complexes ferrisalicyliques.** — 1° **Technique expérimentale.** — L'acide salicylique est peu soluble en milieu acide : l'étude du premier complexe sera faite en présence d'un excès de fer. Les deuxième et troisième complexes, qui existent à des *p*H moins acides, seront étudiés, au contraire, en milieu fortement concentré en ion salicylate.

Le mode opératoire adopté diffère de celui décrit lors de l'étude des complexes ferrisulfosalicyliques uniquement par le choix des concentrations.

2° **Résultats expérimentaux et calculs.** — *a*) Données préliminaires. — Aux divers couples acides-bases utilisés au cours de cette étude correspondent les constantes d'acidité [35] :

Acide salicylique : $pK_{a_{(1)}} = 3$; $pK_{a_{(2)}} = 13{,}4$.
Ion ferrique : $pK_1 = 2{,}6$.

b) Étude du premier complexe (excès de Fe III) :

— Entre des *p*H voisins de 0,5 et 2,6 le premier complexe existe seul ($\lambda_{max} = 530$ mμ).

— Les mesures de la densité optique D_{530} de solutions caractérisées par les molarités $C_A = 10^{-4}$ M et $C_{Fe} = 10^{-2}$ M sont effectuées sous 3 cm d'épaisseur, à divers *p*H ; elles permettent de calculer $\beta_{(1)}$, $K_{c_{(1)}}$ et $\varepsilon_{530_{(1)}}$.

Résultats des mesures.

pH	0,6	1	1,4	1,7
D_{530}	0,070	0,240	0,382	0,400

On donne à β_1 des valeurs croissantes en commençant par $\beta_1 = 1$, que l'on introduit dans les formules (62) et (63).

Les calculs sont conduits comme dans l'étude des complexes Fe III, acide sulfosalicylique ; bornons-nous à donner les résultats.

Résultats numériques.

m	$pK_{c_{(1)}}$	$\varepsilon_{530_{(1)}}$
$m_{(2/1)} = 3,43$	3,07	1 485
$m_{(3/1)} = 5,45$	3,07	1 515
$m_{(3/2)} = 1,59$	3,06	1 480
$m_{(4/2)} = 1,66$	3,07	1 495
$m_{(4/3)} = 1,045$	3,12	1 470

On en conclut :

$$\beta_1 = 1 ; \qquad pK_{c_{(1)}} = 3,08 \pm 0,04 ;$$
$$\varepsilon_{530_{(1)}} = 1\,490 \pm 25 \text{ cm}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$$

c) Deuxième complexe (excès de AH) :

— Entre des pH voisins de 2,7 et 5 les premier et deuxième complexes sont en équilibre.

— Les mesures de la densité optique D_{530} de solutions caractérisées par les molarités $C_A = 10^{-2}$ M et $C_{Fe} = 10^{-4}$ M sont effectuées sous 3 cm d'épaisseur, à divers pH ; elles permettent la détermination de α_2, $pK_{c_{(2)}}$ et $\varepsilon_{530_{(2)}}$.

Résultats expérimentaux.

pH	3	3,5	3,7	3,9
D_{530}	0,477	0,522	0,554	0,580

Donnons à α_2 la valeur 1 : les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Résultats numériques.

m	$pK_{c_{(2)}}$	$\varepsilon_{530(2)}$
$m_{(2/1)} = 2{,}83$	— 1,40	610
$m_{(3/1)} = 3{,}58$	— 1,35	550
$m_{(3/2)} = 1{,}26$	— 1,36	550
$m_{(4/2)} = 1{,}57$	— 1,31	525
$m_{(4/3)} = 1{,}24$	— 1,26	520

On conclut :

$$\alpha_2 = 1 ; \qquad pK_{c_{(2)}} = -1{,}36 \pm 0{,}10 ;$$
$$\varepsilon_{530(2)} = 2\,040 \pm 85 \text{ cm}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ l}.$$

d) Troisième complexe (excès de AH) :

— Entre des *p*H voisins de 5 et de 8, le deuxième et le troisième complexes sont en équilibre.

— Les mesures de la densité optique D_{530} de solutions caractérisées par les molarités $C_A = 2.10^{-1}$ M et $C_{Fe} = 10^{-4}$ M sont effectuées sous 3 cm d'épaisseur, à divers *p*H ; elles permettent le calcul de α_3, $pK_{c_{(3)}}$ et $\varepsilon_{530(3)}$.

Résultats expérimentaux.

*p*H	5,8	6,2	6,7	7,2
D_{530}	0,640	0,595	0,458	0,360

Résultats numériques (pour $\alpha_3 = 1$).

m	$pK_{c_{(3)}}$	$\varepsilon_{530(3)}$
$m_{(2/1)} = 2{,}12$	— 5,97	— 1 120
$m_{(3/1)} = 5{,}55$	— 6,08	— 1 120
$m_{(4/1)} = 8$	— 5,89	— 1 740
$m_{(3/2)} = 1{,}88$	— 6,16	— 1 250
$m_{(4/2)} = 3{,}78$	— 5,84	— 1 580

On conclut :

$$\alpha_3 = 1 ; \qquad pK_{c(3)} = -6 \pm 0{,}2 ;$$
$$\varepsilon_{530(3)} = 680 \text{ cm}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$$

3° **Comparaisons avec les résultats publiés précédemment.** — *Formules des complexes.* — Les auteurs que nous avons cités [47] à [50] attribuent aux trois complexes ferri-salicyliques les formules AFe, A_2Fe, A_3Fe.

Barko avait indiqué la formule AFe, Mme Bertin l'a vérifiée en utilisant la méthode de Job. La nôtre permet de confirmer l'exactitude des trois formules.

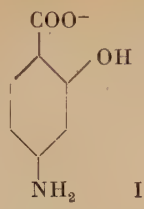
Constantes de stabilité.

Auteurs	$pK_{c(1)}$	$pK_{c(2)}$	$pK_{c(3)}$	Température	Force ionique
Barko	3	— 1,9	— 7,4	—	—
Bertin	2,95	—	—	15°	$3{,}6\ 10^{-3}$
Agren	2,7	— 1,45	— 5,3	25°	3
Vareille	2,5	— 2,9	— 5,4	18°	0,25
Résultats personnels	3,08	— 1,36	— 6	20°	0,25

CHAPITRE II

Détermination de la formule et de la constante de stabilité des complexes ferriques de l'acide para-amino-salicylique.

I. **Travaux antérieurs.** — En 1949, Rosdahl [51] propose un dosage colorimétrique fondé sur la réaction Fe III acide para-amino-salicylique. Quelques années plus tard, Agren [52] publie une étude plus approfondie des complexes ferriques du P. A. S. Par la méthode de Job, il démontre l'existence d'un « chélate » constitué par une molécule de P. A. S. et un atome de Fe III ; lorsque l'acidité diminue, il admet que l'anion AH^-, correspondant à l'acide para-amino-salicylique, schéma (I), participe à la formation des complexes successifs AHFe, AFe, A_2Fe, A_3Fe.



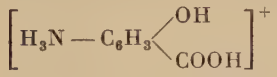
I

Il calcule les deux premières constantes d'acidité du P. A. S. par potentiométrie, puis détermine les constantes de stabilité de ces complexes selon le processus qu'il avait utilisé pour l'étude des composés Fe III acide sulfosalicylique et Fe III acide salicylique.

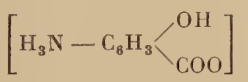
Dans un second mémoire [34], Agren indique la troisième constante d'acidité du P. A. S. obtenue par spectrophotométrie dans l'ultra-violet.

Nous avons appliqué notre méthode à la détermination des trois constantes d'acidité du P. A. S. et à l'étude de ses complexes ferriques.

II. **Détermination des constantes d'acidité de l'acide para-amino-salicylique.** — En solution très acide seul existe l'ion :



quand le *p*H augmente, des ions :



apparaissent successivement. Nous les représenterons dans les pages suivantes par AH_3^+, AH_2, AH^- et A^{2-}. Les équilibres, définis par les constantes d'acidité $K_{a_{(1)}}$, $K_{a_{(2)}}$, $K_{a_{(3)}}$, s'établissent :

$$AH_3^+ \rightleftarrows AH_2 + H^+ \qquad K_{a_{(1)}} = \frac{[AH_2].[H^+]}{[AH_3^+]}$$

$$AH_2 \rightleftarrows AH^- + H^+ \qquad K_{a_{(2)}} = \frac{[AH^-].[H^+]}{[AH_2]}$$

$$AH \rightleftarrows A^{2-} + H^+ \qquad K_{a_{(3)}} = \frac{[A^{2-}].[H^+]}{[AH^-]}$$

AH_3^+ est un triacide, A^{2-} une base, AH_2 et AH^- sont des ampholytes.

1° **Technique expérimentale.** — Appareils utilisés :

— *p*H-mètre à électrode de verre de Quéret (étalonné à l'aide de tampons Merck).

— Spectrophotomètre enregistreur de Lères.

Mode opératoire. — Les spectres d'absorption de plusieurs solutions de *p*H variable (1), mais dont la concentration en P. A. S. est fixée à 2.10^{-4} M et la force ionique à 0,25, sont enregistrés sous 1 cm d'épaisseur à la température de 20° ± 1°.

2° **Résultats expérimentaux et calculs.** — Les courbes $D = f(\lambda)$ à divers *p*H (fig. 4) montrent le déplacement des équilibres et leur succession. On note la présence de points isobestiques correspondant aux longueurs d'onde :

$\lambda = 242$ mμ (1er équilibre)
$\lambda = 275$ mμ (2e équilibre)
$\lambda = 251$ mμ (3e équilibre).

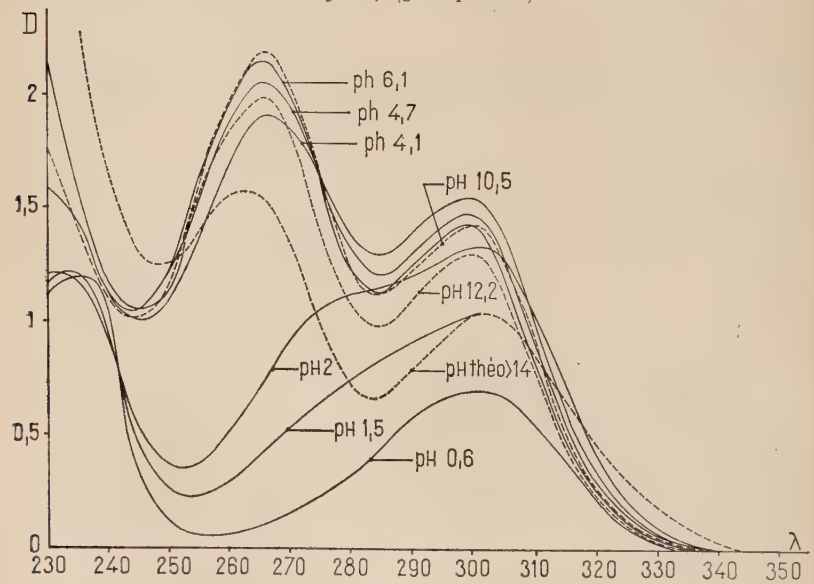


Fig. 4.

a) Étude du premier équilibre. — Les valeurs de la densité optique D_{270} mesurées à divers *p*H permettent le calcul de $\varepsilon_{270(1)}$, $\varepsilon_{270(2)}$ et $K_{a(1)}$:

(1) En spectrophotométrie dans l'ultra-violet, il est indispensable d'ajuster les *p*H des solutions uniquement au moyen d'acides et bases qui absorbent peu : l'acide chlorhydrique et la soude, par exemple.

Résultats expérimentaux.

pH	< 0	0,4	1	1,5	2
D_{270}	0,120	0,175	0,305	0,560	0,940

Les valeurs numériques de M, $K_{a_{(1)}}$, $\varepsilon_{270_{(1)}}$ et $\eta_{(2)}$ se calculent à partir des expressions littérales (45) (46) (48) et (49).

Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau suivant :

Résultats numériques.

M	$\varepsilon_{270_{(1)}}$	$pK_{a_{(1)}}$	$\eta_{(2)}$
$M_{(4\text{-}1/2\text{-}1)} = 4,52$	630	1,80	6 650
$M_{(3\text{-}1/2\text{-}1)} = 2,4$	610	1,76	6 750
$M_{(4\text{-}2/3\text{-}2)} = 1,9$	650	1,83	6 850

On en conclut que :

$$pK_{a_{(1)}} = 1,80 \pm 0,04 ;$$

$\varepsilon_{270_{(1)}} = 630 \pm 20$ cm^{-1} mole^{-1} l ; $\varepsilon_{270_{(2)}} = 7\,380 \pm 120$ cm^{-1} mole^{-1} l.

b) Étude du deuxième équilibre :

Résultats expérimentaux.

pH	4,1	4,7	6,1
D_{270}	1,850	1,940	1,980

Résultats numériques.

m	$pK_{a_{(2)}}$	η_3
$m_{2\text{-}1} = 1,24$	3,64	2 550
$m_{3\text{-}1} = 1,35$	3,65	2 550
$m_{3\text{-}2} = 1,09$	3,69	2 540

On en conclut que :

$$pK_{a_{(2)}} = 3{,}66 \pm 0{,}03$$
$$\varepsilon_{270_{(3)}} = 9\,930 \pm 130 \text{ cm}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$$

c) Étude du troisième équilibre :

Résultats expérimentaux.

pH	13	14
D_{270}	1,910	1,290

Ces valeurs conduisent aux résultats numériques suivants :

$$m_{2-1} = 8{,}8.$$
$$pK_{a_{(3)}} = 14 \pm 0{,}5.$$
$$\varepsilon_{270_{(4)}} = 6\,800 \pm 300 \text{ cm}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$$

Remarques. — 1° Les valeurs 13 et 14 du pH ont été fixées volumétriquement, la détermination expérimentale précise est impossible.

2° Les résultats précédents ont été retrouvés de la manière suivante : la courbe $D_{270} = f(pH)$ présente un maximum à $pH = 9 \pm 0{,}5$ (ce maximum est délicat à déterminer car la densité optique varie peu entre les pH 6 et 12) ; on peut admettre que $pH = 9 \pm 0{,}5$ correspond à l'existence de AH^- uniquement ; la formule :

$$pH_{AH^-_{pur}} = \frac{1}{2}(pK_{a_{(2)}} + pK_{a_{(3)}})$$

conduit alors à :

$$pK_{a_{(3)}} = 14{,}3 \pm 1.$$

III. **Compléments théoriques concernant les ampholytes : Complexes ferriques de l'acide para-amino-salicylique.** — La théorie générale sur la détermination des formules et des constantes de stabilité des complexes exposée plus haut (première partie) envisage la seule association d'une « base » A^{a-} et d'un « acide » B^{b+}. Le cas des ampholytes pose de nouveaux problèmes dont la résolution exige certaines modifications du processus général. L'exemple de l'acide para-amino-salicylique permet d'apporter des précisions à ce sujet.

1° Formation du premier complexe. — Envisageons la formation du premier complexe en présence d'un excès considérable de P. A. S. Les deux premières constantes d'acidité ($pK_{a_{(1)}} = 1{,}80$ et $pK_{a_{(2)}} = 3{,}66$)

sont voisines ; il faut tenir compte des deux équilibres acide-base qu'elles définissent.

$$AH_3^+ \rightleftarrows AH_2 + H^+ ; \qquad K_{a_{(1)}} = \frac{[AH_2].[H^+]}{[AH_3^+]} \tag{64}$$

$$AH_2 \rightleftarrows AH^- + H^+ ; \qquad K_{a_{(2)}} = \frac{[AH^-].[H^+]}{[AH_2]}. \tag{65}$$

L'examen des courbes $D = f(pH)$ et $\lambda_{max} = g(pH)$ permet de conclure qu'un seul complexe se forme entre les pH 0,5 et 2, ce qui correspond au domaine d'existence des ions AH_2 et AH^-.

Ces deux anions (1) sont susceptibles de s'associer avec les cations Fe^{3+}. Une question se pose : quel est celui qui est doué de la plus grande réactivité ? On est donc conduit à établir deux hypothèses, entre lesquelles l'expérience permettra de trancher.

Hypothèse I. — Un nombre α_1 d'ions AH_2 associé à un cation Fe^{3+} forme un complexe C_1' avec libération de α_1 ions H^+ (2).

$$\alpha_1 AH_2 + Fe \rightleftarrows C_1' + \alpha_1 H^+$$

$$K'_{c_{(1)}} = \frac{[AH_2]^{\alpha_1}.[Fe^{3+}]}{[C_1'].[H^+]^{\alpha_1}}. \tag{66}$$

Hypothèse II. — Il suffit de remplacer AH_2 par AH^- pour passer de l'hypothèse I à l'hypothèse II. On peut représenter par α_1 le nombre d'ions qui entrent dans la formation du complexe quelle que soit la nature de ces ions :

$$\alpha_1 AH^- + Fe^{3+} \rightleftarrows C_1'' + \alpha_1 H^+$$

$$K''_{c_{(1)}} = \frac{[AH]^{\alpha_1}.[Fe^{3+}]}{[C_1''].[H^+]^{\alpha_1}}. \tag{67}$$

Calculons, d'une part, la concentration en AH_2 et, d'autre part, la concentration en AH^-. La concentration totale en P. A. S., C_A s'écrit :

$$C_A = [AH_3^+] + [AH_2] + [AH^-]. \tag{68}$$

On peut, en effet, négliger devant C_A la concentration en complexe qui est inférieure à celle en Fe^{3+} ($C_A \gg C_{Fe}$). Compte tenu des expressions (64) et (65), on obtient :

$$C_A = [AH_2]\left(\frac{[H^+]}{K_{a_{(1)}}} + 1 + \frac{K_{a_{(2)}}}{[H^+]}\right) = [AH]\left(\frac{[H^+]}{K_{a_{(1)}}K_{a_{(2)}}} + \frac{[H^+]}{K_{a_{(2)}}} + 1\right). \tag{69}$$

---

(1) Le cation AH_3^+ ne peut réagir sur Fe^{3+} ; aucun complexe coloré n'apparaît à des pH inférieurs à 0,5 alors que la concentration en AH^{3+} est maximum.

(2) Si la libération de α_1 ions H^+ nous conduisait à des résultats absurdes, il faudrait envisager la libération non plus de α_1 ions H^+ mais de x_1 ions H^+.

On fait apparaître de cette façon deux facteurs S et T analogues à U et V.

$$S = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a_{(1)}}} + \frac{K_{a_{(2)}}}{[H^+]} \quad (70) ; \qquad T = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a_{(2)}}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_{(1)}} \cdot K_{a_{(2)}}} . \quad (71)$$

On a donc :

$$C_A = [AH_2]S = [AH]T. \quad (72)$$

Remplaçons le facteur U soit par le facteur S (hypothèse I), soit par T (hypothèse II), dans les calculs du précédent chapitre (voir p. 436). En appelant ε_{λ_1} le coefficient d'absorption du complexe inconnu, la densité optique D_λ d'une solution de *p*H déterminé s'exprime :

Hypothèse I :

$$D_\lambda = \varepsilon_{\lambda(1)} C_{Fe} \left(1 + \frac{K'_{c_{(1)}} (S[H^+])^{\alpha_1} V}{C_A^{\alpha_1}} \right)^{-1} \quad (73)$$

Hypothèse II :

$$D_\lambda = \varepsilon_{\lambda(1)} C_{Fe} \left(1 + \frac{K''_{c_{(1)}} (T[H^+])^{\alpha_1} V}{C_A^{\alpha_1}} \right)^{-1} . \quad (74)$$

On en déduit que :

$$K'_{c_{(1)}} S^{\alpha_1} = K''_{c_{(1)}} T^{\alpha_1}. \quad (75)$$

On vérifie que le rapport des deux constantes de stabilité hypothétiques est une fonction simple du *p*H.

$$\frac{K'_{c_1}}{K''_{c_1}} = \frac{[H^+]^{\alpha_1}}{K^{\alpha_1}_{a_{(2)}}} \text{ (1)}. \quad (76)$$

Si les valeurs de $K'_{c_{(1)}}$ obtenues expérimentalement sont indépendantes du *p*H, celles de $K''_{c_{(1)}}$ doivent varier avec la concentration en ions H^+ : $K'_{c_{(1)}}$ est alors une véritable constante de stabilité et $K''_{c_{(1)}}$ est dépourvue de sens ; l'hypothèse I est par conséquent la seule valable. Dans le cas inverse, c'est l'hypothèse II qui doit être retenue.

En résumé, le processus expérimental, suivi, au cours de l'étude des complexes ferrisulfosalicylique et ferrisalicylique, peut être maintenu dans ces grandes lignes. Un premier calcul est fondé sur l'hypothèse I : le facteur U est remplacé par le facteur S ; on effectue ensuite un second calcul correspondant à l'hypothèse II, dans lequel on substitue le fac-

(1) Ce calcul se retrouve immédiatement si l'on admet que $[C'_1] = [C''_1]$, ce qui n'est pas évident.

teur T au facteur U. Ainsi peut-on lever l'indétermination qui existe sur la nature de l'anion qui réagit avec Fe^{3+}.

2° Formation des complexes suivants. — Supposons que C_1' soit le premier à se former, l'examen des courbes $D_\lambda = f(pH)$ et $\lambda_{max} = g(pH)$ montre l'apparition d'un second complexe à pH supérieur à 2. Deux hypothèses se présentent à nouveau.

Hypothèse I. — C'est l'anion AH_2 qui réagit avec le premier complexe :

$$\alpha_2 AH_2 + C_1' \rightleftarrows C_2'' + \alpha_2 H^+$$

$$K'_{c_{(2)}} = \frac{[AH_2]^{\alpha_2}.[C_1']}{[C_2'].[H^+]^{\alpha_2}}.$$

Hypothèse II. — C'est au contraire AH^- qui entre en jeu :

$$\alpha_2 AH^- + C_1 \rightleftarrows C_2'' + \alpha_2 H^+$$

$$K''_{c_{(2)}} = \frac{[AH]^{\alpha_2}.[C_1]}{[C_2].[H^+]^{\alpha_2}}.$$

Notre étude du deuxième complexe sera donc guidée :

1° Par la remarque générale suivante : il suffit de substituer à D_λ et à ε_{λ_1} respectivement :

$$\Delta = D_\lambda - \varepsilon_{\lambda(1)}.C_{Fe} \quad \text{et} \quad \eta = \varepsilon_{\lambda(2)} - \varepsilon_{\lambda(1)}$$

pour rendre applicables au deuxième complexe les calculs relatifs au premier.

2° Par le principe, exposé ci-dessus, permettant de lever l'indétermination sur la nature de l'anion complexant.

L'étude du troisième complexe qui apparaît lorsque le pH est supérieur à 6, sera identique à celle du deuxième : l'ion A^{2-} existe uniquement à des pH élevés ; il n'est pas possible d'envisager sa participation à la formation du complexe.

IV. **Etude expérimentale des complexes ferriques de l'acide para-amino-salicylique**. — 1° Technique opératoire. — *a*) Les appareils utilisés sont les mêmes que pour les complexes ferrisulfosalicyliques et ferrisalicyliques.

b) On prépare des solutions caractérisées par leurs concentrations en P. A. S. : $C_A = 10^{-2}$ M, en Fe_{III} : $C_{Fe} = 10^{-4}$ M et leur force ionique 0,25 ; seul leur pH est variable. Leurs densités optiques sont mesurées sous 3 cm d'épaisseur à la température de $20° \pm 2$.

2° Résultats expérimentaux et calculs. — a) *Étude du premier complexe.* — L'examen des graphiques $D = f(pH)$ et $\lambda_{max} = g(pH)$ montre que :

— entre les pH 0,5 et 2, le premier complexe se forme seul ; $\lambda_{max} = 510$ mμ ;

— entre les pH 2 et 6,8, le premier complexe et le second sont en équilibre.

Les densités optiques D_{500} mesurées à divers pH permettent de calculer α_1, $K_{c_{(1)}}$ et $\varepsilon_{\lambda_{(1)}}$, dans l'hypothèse I puis dans l'hypothèse II.

Résultats expérimentaux.

pH	0,6	1	1,3	1,5	1,8
D_{500}	0,147	0,315	0,370	0,392	0,415

Hypothèse I. — Dans les formules (60) et (61), on remplace U par S et on donne à α_1 la valeur de 1.

Résultats numériques.

m	$pK'_{c_{(1)}}$	$\varepsilon_{500_{(1)}}$
$m_{(2/1)} = 2,14$	2,36	1 400
$m_{(3/1)} = 2,52$	2,39	1 330
$m_{(4/1)} = 2,66$	2,39	1 370
$m_{(5/1)} = 2,81$	2,36	1 410
$m_{(3/2)} = 1,17$	2,46	1 330
$m_{(4/2)} = 1,24$	2,42	1 370
$m_{(5/2)} = 1,32$	2,35	1 410

L'hypothèse I paraît donc exacte.

Hypothèse II. — Dans les formules (60) et (61), on remplace U par T et on donne à α_1 la valeur 1.

Résultats numériques.

m	$pK'_{c_{(1)}}$	$\varepsilon_{500_{(1)}}$
$m_{(2/1)} = 2,14$	5,55	1 150
$m_{(3/1)} = 2,52$	5,48	1 250
$m_{(4/1)} = 2,66$	5,45	1 320
$m_{(5/1)} = 2,81$	5,42	1 380
$m_{(3/2)} = 1,17$	5,23	1 280
$m_{(4/2)} = 1,24$	5,18	1 320
$m_{(5/2)} = 1,32$	5,03	1 380

Ces résultats confirment l'exactitude de l'hypothèse I : $pK''_{c_{(1)}}$ décroît et $\varepsilon_{500_{(1)}}$ croît lorsque le pH augmente.

En conclusion, le premier équilibre :

$$AH_2 + Fe \rightleftarrows AHFe + H^+$$

est caractérisé par $pK_{c_{(1)}} = 2{,}40 \pm 0{,}05$ et le coefficient d'absorption du premier complexe est : $\varepsilon_{500_{(1)}} = 1\,370 \pm 40$ cm^{-1} mole^{-1} l.

b) *Étude du deuxième complexe.* — L'examen des graphiques $D = f(pH)$ et $\lambda_{max} = g(pH)$ montre que :

— entre les pH 2 et 6,3, le deuxième complexe est en équilibre avec le premier ;

— entre les pH 6,3 et 9,5, le deuxième et le troisième complexes coexistent.

Les densités optiques D_{500} mesurées à divers pH permettent de calculer α_2, $K_{c_{(2)}}$ et $\varepsilon_{\lambda_{(1)}}$.

Résultats expérimentaux.

pH	2,6	3	3,5	4	4,5
D_{500}	0,496	0,568	0,630	0,680	0,710

Hypothèse I. — On donne à α_2 la valeur 1 et on remplace U par S dans les formules (60) et (61).

Résultats numériques.

m	$pK_{c_{(2)}}$	$\tau_{1_{(2)}}$
$m_{(2/1)} = 1{,}84$	— 1,02	1 260
$m_{(3/1)} = 2{,}53$	— 0,93	1 080
$m_{(4/1)} = 3{,}14$	— 1,01	1 200
$m_{(5/1)} = 3{,}5$	— 1,05	1 330
$m_{(3/2)} = 1{,}39$	— 0,92	1 080
$m_{(4/2)} = 1{,}71$	— 0,99	1 200
$m_{(5/2)} = 1{,}9$	— 1,05	1 300

L'hypothèse I semble donc justifiée ; cependant envisageons l'hypothèse II.

Hypothèse II. — Le facteur T remplace le facteur U dans les expressions (60) et (61).

Résultats numériques.

m	$pK''_{c(2)}$	$\tau''_{i(2)}$
$m_{(2/1)} = 1{,}84$	0,49	600
$m_{(3/1)} = 2{,}53$	0,36	750
$m_{(4/1)} = 3{,}14$	0,22	920
$m_{(5/1)} = 3{,}5$	0,15	1 000
$m_{(3/2)} = 1{,}39$	0,08	750
$m_{(4/2)} = 1{,}71$	— 0,11	920
$m_{(5/2)} = 1{,}9$	— 0,20	1 000

Ces résultats montrent clairement que l'hypothèse II est à rejeter.

Conclusion. — Le deuxième complexe se forme suivant l'équilibre :

$$AH_2 + AHFe \rightleftarrows (AH)_2Fe + H^+$$

défini par $pK_{c_{(2)}} = -1{,}0 \pm 0{,}1$ et le coefficient d'absorption du deuxième complexe est : $\varepsilon_{500_{(2)}} = 2\,570$ cm^{-1} $mole^{-1}$ l.

c) *Étude du troisième complexe.* — L'examen des graphiques $D = f(pH)$ et $\lambda_{max} = g(pH)$ montre que :

— entre les pH 6 et 9 le deuxième et le troisième complexes sont en équilibre ;

— entre pH 9 et 10,5 le troisième complexe existe seul.

Les densités optiques D_{500} mesurées à divers pH permettent de calculer α_3, $K_{c_{(3)}}$ et $\varepsilon_{\lambda_{(3)}}$.

Résultats expérimentaux.

pH	7	7,7	8,1	8,5
D_{500}	0,740	0,670	0,615	0,570

Hypothèse I. — On donne à α_3 la valeur 1 et on remplace U par S dans les formules (60) et (61).

Lorsque le pH est supérieur à 7 le terme $\frac{[H^+]}{K_{a_{(1)}}}$ devient négligeable

devant 1 ; par suite le facteur S se simplifie $S = 1 + \frac{K_{a_{(2)}}}{[H^+]}$. Le produit $[H^+]$. S est constant et égal à $K_{a_{(2)}}$ car $[H^+]$ est négligeable devant $K_{a_{(2)}}$. La densité optique serait alors indépendante du pH : ceci est en contradiction avec l'expérience. L'hypothèse I est à rejeter.

Hypothèse II. — Dans les formules (60) et (61) on remplace U par T et l'on donne à α_3 la valeur 1.

Résultats numériques.

m	$pK_{c_{(3)}}$	$\eta_{(3)}$
$m_{(2/1)} = 3{,}33$	— 5,83	— 800
$m_{(3/1)} = 5{,}15$	— 5,84	— 800
$m_{(4/1)} = 6{,}52$	— 5,90	— 800
$m_{(3/2)} = 1{,}55$	— 5,84	— 760
$m_{(4/2)} = 2$	— 5,86	— 800
$m_{(4/3)} = 1{,}29$	— 5,87	— 800

Conclusion. — Au troisième équilibre :

$$AH^- + (AH)_2Fe \rightleftarrows A_3H_2Fe + H^+$$

correspond $pK_{c_{(3)}} = -5{,}85 \pm 0{,}05$. Le troisième complexe est caractérisé par le coefficient d'absorption : $\varepsilon_{500_{(3}} = 1\,770\ cm^{-1}\ mole^{-1}\ l$.

Résultats d'Agren.

Formules des complexes	Constantes de stabilité	Résultats numériques obtenus par potentiométrie	Résultats numériques obtenus par spectrophotométrie
AHFe	$K_{c_{10}} = \frac{[AH].[Fe]}{[AHFe]}$	$K_{c_{10}} = 10^{-3,23}$	$K_{c_{10}} = 10^{-3,17}$
AFe	$K_{c_1} = \frac{[AH].[Fe]}{[AFe].[H^+]}$	$K_{c_1} = 10^{-3,25}$	$K_{c_1} = 10^{-3,08}$
A_2Fe	$K_{c_2} = \frac{[AH].[AFe]}{[A_2Fe].[H^+]}$	$K_{c_2} = 10^{4,7}$	—
A_3Fe	$K_{c_3} = \frac{[AH].[A_3Fe]}{[A^3Fe].[H]}$	—	$K_{c_3} = 10^{5,2}$

Température : 25° ± 1 ; force ionique : solution 3 M en ClO_4Na.

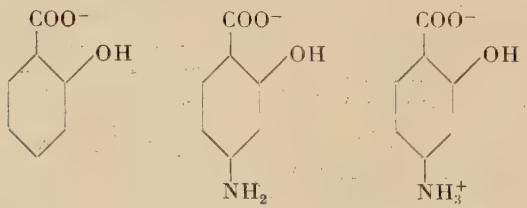
3° Comparaison avec les résultats d'Agren. — Dans le tableau précédent et le suivant, nous avons rassemblé les formules des complexes, les constantes de stabilité correspondantes et leurs valeurs numériques (les conditions expérimentales figurent au bas des tableaux).

Résultats personnels.

Formules des complexes	Constantes de stabilité
$AHFe$	$K_{c_{(1)}} = \frac{[AH_2].[Fe]}{[AHFe].[H^+]} = 10^{-2,4}$
$[AH]_2Fe$	$K_{c_{(2)}} = \frac{[AH_2].[AHFe]}{[(AH)_2Fe].[H^+]} = 10$
A_3H_2Fe	$K_{c_{(3)}} = \frac{[AH].[(AH)_2Fe]}{[A_3H_2Fe].[H^+]} = 10^{5,8}$

Température : 20° ± 1 ; force ionique : 0,25.

Un désaccord apparaît entre les résultats d'Agren et les nôtres. Si l'on veut bien considérer qu'Agren représente par AH les ions correspondant à l'acide salicylique et à l'acide para-amino-salicylique (schémas I et II) et leur attribue le même rôle d'agent complexant, peut-être devient-il possible d'expliquer cette divergence.



I II III

Le rapprochement *a priori* entre la participation à la formation de complexes ferriques, d'une part, de l'anion salicylate (I) et d'autre part de l'anion correspondant au P. A. S. (II), ne nous paraît pas justifié : ces deux ions ne peuvent exister dans des conditions de *p*H identiques. Il ressort de notre étude que c'est le composé (III) qui s'associe aux cations Fe^{3+} en milieu acide et que l'ion (II) entre dans la constitution des complexes uniquement lorsque le *p*H est supérieur à 6.

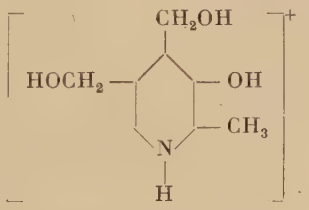
CHAPITRE III

Détermination de la formule et de la constante de stabilité des complexes ferriques de la vitamine B_6.

I. **Travaux antérieurs.** — La vitamine B_6 ou pyridoxine possède le noyau de la méthyl-2 hydroxy-3 pyridine, porteur de deux fonctions alcool primaire en 4 et 5. En présence d'ion Fe^{3+} elle forme un complexe coloré en rouge [53] et [54]. Stiller et ses collaborateurs [55] ont établi le spectre d'absorption de la vitamine B_6 en fonction du *p*H. P. Jacques [56] a appliqué cette technique pour déterminer les constantes d'acidité.

Nous avons repris l'étude des constantes d'acidité par notre méthode avant d'aborder celle des complexes ferriques [57] [58].

II. **Détermination des constantes d'acidité de la vitamine B_6.** — L'ion AH_2^+ correspondant à la vitamine B_6 (schéma IV) est un diacide.



IV

Les deux équilibres suivants s'établissent en solution aqueuse, le premier en milieu acide par perte de H^+ fixé sur l'azote, le deuxième en milieu alcalin, par ionisation de la fonction phénol.

$$AH_3^+ \rightleftarrows AH + H^+$$
$$AH \leftrightarrows A^- + H^+.$$

1° **Technique opératoire**: — La technique opératoire est analogue à celle adoptée lors de l'étude du P. A. S.

On mesure la densité optique de liqueurs de *p*H différents mais de concentration en vitamine B_6 identique ($C_A = 2.10^{-4}$ M) et de même force ionique 0,25 sous une épaisseur de 1 cm à la température de $20° \pm 1$.

2° **Résultats expérimentaux. Calculs.** — Les courbes $D = f(\lambda)$ à divers *p*H (fig. 5) permettent de suivre le déplacement et la succession des équilibres. On observe cinq points isobestiques correspondant aux longueurs d'onde :

$\lambda = 267$ mμ, $\lambda = 305$ mμ (1er équilibre) ; $\lambda = 254$ mμ, $\lambda = 282$ mμ, $\lambda = 316$ mμ (2e équilibre).

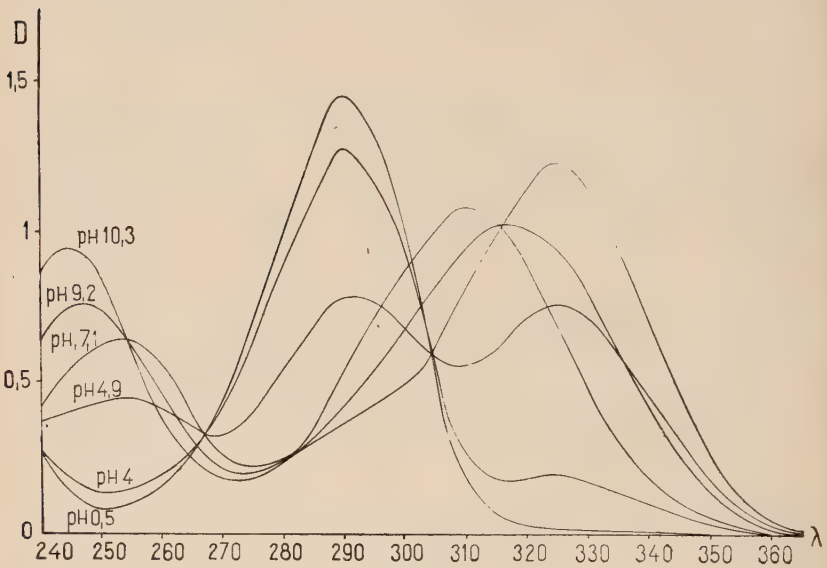


Fig. 5.

a) Étude du premier équilibre. — Les valeurs de la densité optique D_{325} mesurées à divers *p*H permettent le calcul de $K_{a_{(1)}}$ et $\varepsilon_{325_{(2)}}$.

Résultats expérimentaux.

*p*H	< 0	0,5	2,5	4	4,9	6
D_{325}	0	0	0	0,190	0,750	1,180

Lorsque le *p*H est inférieur à 2,5, $D_{325} = 0$ donc $\varepsilon_{325_{(1)}} = 0$.

Dans le tableau suivant sont portées les valeurs des rapports M, de

la constante $K_{a_{(1)}}$ et du coefficient d'absorption $\varepsilon_{325_{(2)}}$ calculées au moyen des formules (50), (46) et (49), respectivement.

Résultats numériques.

M	$pK_{a_{(1)}}$	$\varepsilon_{325(2)}$
$M_{(3/4)} = 3,95$	4,77	615
$M_{(6/4)} = 6,22$	4,74	620
$M_{(6/5)} = 1,57$	4,71	625

Conclusion :

$pK_{a_{(1)}} = 4,74 \pm 0,03$; $\varepsilon_{325(1)} = 0$; $\varepsilon_{325(2)} = 620$ cm^{-1} $mole^{-1}$ l.

b) Étude du deuxième équilibre :

Résultats expérimentaux.

pH	9,2	10,3	12,2
D_{325}	0,950	0,710	0,610

Ces valeurs conduisent aux résultats numériques rassemblés dans le tableau suivant :

m	$pK_{a_{(2)}}$	$-r_1$
$m_{(2/1)} = 1,86$	9,15	270
$m_{(3/1)} = 2,14$	9,25	300
$m_{(3/2)} = 1,15$	9,9	300

Conclusion :

$$K_{a_{(2)}} = 9,4 \pm 0,5 ; \quad \varepsilon_{325(3)} = 340 \text{ cm}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$$

II. **Étude des complexes ferriques de la vitamine B_6.** — L'éventualité de la participation des ions A^- à la formation de complexes

peut être écartée car la deuxième constante d'acidité de la vitamine B_6 est trop élevée ($pK_{a_{(2)}} = 9{,}4$).

En solution acide, nous admettons l'équilibre :

$$\alpha_1 AH + Fe^{3+} \rightleftarrows A_{\alpha_1}Fe + \alpha_1 H^+$$

$$K_{c_1} = \frac{[AH]^{\alpha_1}.[Fe]}{[A_{\alpha_1}Fe].[H^+]^{\alpha_1}}$$

lorsque le pH augmente :

$$\alpha_2 AH + A_{\alpha_1}Fe \rightleftarrows A_{\alpha_1+\alpha_2}Fe + \alpha_2 H^+.$$

1° **Technique opératoire.** — Un mode opératoire semblable à celui utilisé pour l'étude des complexes ferriques de l'acide sulfosalicylique conduit à la mesure sous 2 cm d'épaisseur de la densité optique de solutions de concentration en vitamine B_6 : $C_A = 4.10^{-2}$ M, en Fe III : $C_{Fe} = 4.10^{-4}$M, de force ionique 0,25, différant uniquement par leur pH.

2° **Résultats expérimentaux et calculs.** — *a*) Étude du premier complexe. — L'examen du graphique $D_{500} = f\,(p\text{H})$ montre que :

— entre les pH 0,7 et 2,1 le premier complexe se forme seul, $\lambda_{max} = 485$ mμ ;

— entre les pH 2,1 et 5, les premier et second complexes sont en équilibre, λ_{max} décroît de 485 mμ à 470 mμ.

Les densités optiques D_{500} mesurées à divers pH permettent de calculer α_1, $K_{c_{(1)}}$ et $\varepsilon_{\lambda_{(1)}}$.

Résultats expérimentaux.

pH	0,8	1	1,3	1,5
D_{500}	0,265	0,420	0,585	0,658

On donne à α_1 la valeur 1.

Résultats numériques.

m	$pK_{c(1)}$	$\varepsilon_{500(1)}$
$m_{(2/1)} = 1{,}58$	4,30	1 820
$m_{(3/1)} = 2{,}2$	4,31	1 710
$m_{(4/1)} = 2{,}48$	4,28	1 690
$m_{(3/2)} = 1{,}39$	4,34	1 720
$m_{(4/2)} = 1{,}54$	4,29	1 750

Conclusion :

$\alpha_1 = 1$; $pK_{c(1)} = 4{,}30 \pm 0{,}04$; $\varepsilon_{500(1)} = 1\,740 \pm 80$ cm^{-1} mole^{-1} L.

b) Étude du deuxième complexe. — Les densités optiques mesurées à divers pH permettent de calculer α_2, $K_{c(2)}$, $\varepsilon_{500(2)}$.

Résultats expérimentaux.

pH	2,8	3,5	4	4,4	4,9
D_{500}	0,655	0,540	0,455	0,385	0,310

Hypothèse I. — Donnons à α_2 la valeur 1.

Résultats numériques.

m	$pK_{c(2)}$	$\eta_{(2)}$
$m_{(2/1)} = 3{,}75$	— 0,01	— 405
$m_{(3/1)} = 6$	— 0,21	— 600
$m_{(4/1)} = 7{,}75$	— 0,33	— 770
$m_{(5/1)} = 9{,}6$	— 0,43	— 960
$m_{(3/2)} = 1{,}6$	— 0,74	— 600
$m_{(4/2)} = 2{,}07$	— 0,93	— 770
$m_{(5/2)} = 2{,}56$	— 1,05	— 956

$pK_{c(2)}$ et $\eta_{(2)}$ dépendent du pH, l'hypothèse $\alpha_2 = 1$ doit être abandonnée.

Hypothèse II. — Donnons à α_2 la valeur 1/2 (1), nous obtenons le tableau de valeurs suivant :

Résultats numériques.

m	$pK_{c_{(2)}}$	$\tau_{1(2)}$
$m_{(2/1)} = 3{,}75$	— 0,83	— 1 310
$m_{(3/1)} = 6$	— 0,69	— 1 000
$m_{(4/1)} = 7{,}75$	— 0,70	— 970
$m_{(5/1)} = 9{,}6$	— 0,76	— 1 100
$m_{(3/2)} = 1{,}6$	— 0,70	— 1 200
$m_{(4/2)} = 2{,}07$	— 0,63	— 960
$m_{(5/2)} = 2{,}56$	— 0,66	— 960

Conclusion. — Le second complexe se forme suivant l'équilibre :

$$\frac{1}{2}\,AH + AFe \rightleftarrows A_{3/2}Fe + \frac{1}{2}\,H^+.$$

Il lui correspond la constante de stabilité :

$$pK_{c_{(2)}} = -0{,}7 \pm 0{,}1.$$

Le coefficient d'absorption du second complexe a pour valeur :

$$\varepsilon_{500(2)} = 690 \pm 150 \text{ cm}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$$

Dans le tableau suivant sont rassemblées les formules et les constantes de stabilité correspondantes des complexes ferriques de la pyridoxine :

Formules des complexes	Constantes de stabilité	Force ionique	Température
AFe	$K_{c_{(1)}} = 10^{-4{,}3}$	0,25	20° ± 1
$A_{3/2}Fe$	$K_{c_{(2)}} = 10^{0{,}7}$	—	—

CONCLUSIONS

Les auteurs ont, en général, envisagé séparément la recherche des formules et le calcul des constantes de stabilité. Dans le cas des polycomplexes, ils ont pu déterminer uniquement la formule du premier

(1) Un essai rapide montre que la valeur 2 donnée à α_2 conduit à de mauvais résultats.

complexe ; celle du deuxième en équilibre avec le premier et des suivants restent du domaine de l'hypothèse.

Dans le présent travail, nous avons repris l'ensemble du problème et proposé une méthode personnelle spectrophotométrique d'étude de l'équilibre général :

$$\text{Donneur} \rightleftarrows \text{Accepteur} + \text{Particule}.$$

A) Cette méthode repose :

1° sur la loi de Guldberg et Waage et sur la loi de Beer-Lambert ;

2° sur les deux remarques suivantes dégagées du calcul :

— La concentration d'un composé est fonction des paramètres définissant sa nature et des caractères physico-chimiques de la solution.

— La variation d'un facteur convenable conduit à un système d'équation permettant la résolution du problème relatif à ce composé.

B) Elle est indépendante du caractère plus ou moins acide, base ou ampholyte des ions qui participent à la formation du complexe.

C) Appliquée aux monocomplexes ou aux polycomplexes, elle permet d'obtenir simultanément :

— leurs formules ;

— leurs constantes de stabilité ;

— leurs coefficients d'absorption pour une radiation de longueur d'onde déterminée.

D) Dans le cas des monoacides et polyacides organiques, où la détermination de la formule n'est pas à envisager, elle permet le calcul :

— de leurs constantes d'acidité ;

— et leurs coefficients d'absorption.

E) Elle se borne, en principe, à la mesure de la densité optique et du *p*H de trois solutions suivies de calculs abrégés par nomographie.

L'application de notre méthode à l'étude des complexes ferriques de plusieurs molécules thérapeutiques nous a permis :

A) d'apporter un contrôle expérimental de notre travail théorique : les résultats relatifs aux formules et aux constantes de stabilité des complexes ferrisulfosalicyliques et ferrisalicyliques sont en accord avec ceux publiés antérieurement ;

B) de préciser les modalités d'applications de notre méthode suivant les propriétés des molécules qui réagissent (molécules peu solubles, complexes peu stables, ampholytes) ;

C) de calculer les constantes d'acidité de l'acide para-amino-salicylique et de la vitamine B_6 selon une technique spectrophotométrique dans l'ultraviolet ;

D) de connaître l'anion correspondant au P. A. S. qui s'associe au

cation Fe^{3+}, d'établir les formules des complexes ainsi formés et de calculer leur constante de stabilité ;

E) enfin, dans un dernier chapitre, de montrer l'existence de deux complexes ferriques de la vitamine B_6, de déterminer leurs formules et leurs constantes de stabilité.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. Charlot et R. Gauguin. — *Les méthodes d'analyse des réactions en solution.* Masson, Paris, 1951.
2. B. Maynard et Chenoweth. — *Pharmacol. Rev.*, 1956, **1**, 57-87.
3. H. Wolff, H. Maske, B. Stampel et F. Baumgarten. — *Arch. Exper. Path. und Pharmakol.*, 1952, **216**, 440-456.
4. H. Steim et L. Weissberker. — *Zentralbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz.*, 1942, **3**, 53 (through *J. A. M. A.*, 1953, **152**, 1575).
5. A. Albert, M. I. Gibson et S. D. Rubo. — *Brit. J. Exper. Path.*, 1953, **34**, 119-130.
6. H. Erlenmeyer, J. Baulmer et W. Ruth. — *Helv. Chim. Acta*, 1953, **36**, 941-949.
7. J. M. Torres-Acero. — *An. de la Real. Acad. de Farm.*, 1957, **1**, 37-78.
8. H. Perrault, R. Truhaut, B. Klotz, Cl. Dreux, B. Clavel et F. Chain. — *Bull. et Mém. Soc. Méd. Hôp. de Paris*, 1956, **9-10-11**, 262.
9. A. Lamache, M. Bourel, P. Vivien, M. Cormier, P. Lenoir, C. Azard et D. Delahaye. — *Sem. des Hôp., Thérap.*, 1957, **33**, 305.
10. Martell et Calvin. — *Chemistry of Metal Chelate Compounds.* Prentice-Hall Inc., New York, 1953.
11. P. Romain et J.-C. Colléter. — *Colloque de Biophysique*, Bordeaux, 1958. Soc. Éd. Enseignement Supérieur, Paris, 1959.
12. *Stability Constants*, Part I. Chemical Society, Londres, 1957.
13. P. Romain et J.-C. Colléter. — *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1957, **96**, 157-171.
14. P. Job. — *Ann. Chim.*, 1928, **9**, 113; 1935, **6**, 97.
15. Chauvenet, G. Urbain et P. Job. — *Soc. Chim. Phys.*, 11 juin 1913.
16. G. Urbain et Cornec. — *Bull. Soc. Chim.*, 1919, **25**, 215.
17. W. C. Vosburg et G. R. Cooper. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 437.
18. R. K. Gould et W. C. Wols. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 437.
19. J. Mounier. — *Thèse Pharmacie Toulouse*, 1949, 7.
20. J. Badoz-Lambling. — *Ann. Chim.*, 1953, **8**, 625.
21. H. E. Bent et Cl. French. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 568-572.
22. J. H. Yoe et Al. Jones. — *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 1944, **16**, 11.
23. A. S. Meyer et G. H. Ayres. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **1**, 49.
24. J. Bjerrum. — *Thèse Doctorat Copenhague*, 1941.
25. A. Ågren. — *Acta Chem. Scand.*, 1954, **8**, 266.
26. R. M. Milburn. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **8**, 2064.
27. L. Vareille. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, **6**, 870.
28. L. Newnan et D. M. Hume. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **17**, 4571.

29. P. Mesnard P. Romain et J.-C. Colléter. — Communication au XVI[e] Congrès International de Chimie, Paris, juillet 1957. *Résumé des Communications*, tome **1**.
30. J.-C. Colléter et P. Romain. — *Bull. Soc. Chim.*, 1958, **6**, 856.
31. Souchay. — *Méthodes analytiques et physico-chimiques d'étude des réactions*, **2**, 22. Centre de Documentation Universitaire, Paris.
32. C. Lapp. — *Bull. Soc. Pharm. Nancy*, 1957, **34**, 14.
33. A. Ågren. — *Acta Chim. Scand.*, 1955, **9**, 4956.
34. M. Gillois et P. Rumpf. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, **1**, 112-118.
35. J. M. Vandenbelt, C. Henrich et S. G. Vandenberg. — *Anal. Chem.*, 1954, **25**, 726.
36. E. Sager, M. Schooley, A. Carr et S. Acree. — *J. Research National Bureau of Standards*, 1945, **35**, 521.
37. P. Romain et J. C. Colléter. — Note présentée à l'Académie des Sciences par M. R. Fabre. *Comptes Rendus*, 1958, **247**, 1456-1458.
38. P. Romain. — *Thèse Pharmacie Etat Bordeaux*, 1950.
39. E. Wesp et W. Brode. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1037.
40. G. Schwarzenbach. — *Anal. Chim. Acta*, 1952, **7**, 141.
41. R. T. Foley et R. C. Anderson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1195; 1950, **72**, 5609.
42. Ch. Banks et J. Patterson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3062.
43. M. Kennar et C. Johnson. — *Proc. Trans. Texas Acad. Soc.*, 1944, **27**, 45.
44. A. Ågren. — *Acta Chem. Scand.*, 1954, **8**, 273-279.
45. L. Vareille. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, **6**, 872.
46. C. Gehrardt. — *Ann. Chim. Phys.*, 1943, **3**, n° 7, 215.
47. A. K. Babko. — *J. Gen. Chim. U.R.S.S.*, 1945, **16**, 745-765.
48. M[me] Bertin. — *Ann. Chim.*, 1952, **7**, 105.
49. A. Ågren. — *Acta Chem. Scand.*, 1954, **8**, 1059.
50. L. Vareille. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, **11-12**, 1493.
51. K. G. Rosdahl. — *Svensk. Farm. Tidskr.*, 1949, **53**, 353.
52. A. Ågren. — *Acta Chem. Scand.*, 1954, **8**, 1063.
53. P. Lebeau et M. Janot. — *Pharmacie Chimique*, **3**, 2085 (Masson et C[ie], Paris, 1955-1956).
54. M. Laubie. — *Thèse Doct. État Pharm. Bordeaux*, 1950, 13-45.
55. E. T. Stiller, J. C. Keresztesy et J. R. Stevens. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1237.
56. P. Jacques. — *Thèse Doct. Univ. Pharm. Strasbourg*, 1957.
57. J.-C. Colléter, P. Romain et J. Croizet. — *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1958, **97**, 102-108.
58. J.-C. Colléter et P. Romain. — *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1958, **97**, 109-113.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant* : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1[er] TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3379, MASSON ET C[ie], ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4050. — 2-1960.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE DIVERS POLYAMIDES (*)

Par Jean-Philippe PIED

INTRODUCTION

Il n'y a pas beaucoup plus de dix ans que les propriétés physiques des composés macromoléculaires ont pu être reliées à leur constitution chimique et à leur structure.

Ces propriétés dépendent de nombreux facteurs dont les plus importants sont la grandeur, la forme, les interactions latérales, la symétrie et la flexibilité interne des macromolécules. Il est d'ailleurs difficile de séparer l'influence de ces différents facteurs, mais il est possible de dégager des règles qui relient les propriétés physiques à la constitution et à la structure à l'état solide des macropolymères.

G. Champetier et R. Aelion (1) ont montré que le point de fusion des polyamides est une fonction linéaire de l'intensité des liaisons hydrogènes et que les propriétés physiques et mécaniques qui dépendent directement de la cohésion moléculaire, la résistance à la rupture, par exemple, varient dans le même sens.

O.-B. Edgar et R. Hill (2) ont remarqué que la température de transition des copolymères du polytéréphtalate et polyadipate d'éthylène glycol est une fonction linéaire du nombre de groupes paraphénylène pour 100 atomes de la chaîne aliphatique.

Dans cette étude nous avons cherché à déterminer les relations qui lient certaines propriétés physiques des polyamides à leur indice d'interaction hydrogène.

Après avoir défini la température de transition et l'indice d'interac-

---

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le devant la Commission d'examen.

(1) G. Champetier et R. Aelion, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 683.

(2) O. B. Edgar et R. Hill, *J. Polym. Sc.*, 1958, **8**, 1.

tion hydrogène des polyamides, nous exposerons dans le premier chapitre les propriétés qui les relient et les moyens de les étudier.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons les techniques de préparation des amino-acides qui, polymérisés ou copolymérisés, nous ont fourni des polyamides de différents indices d'interaction hydrogène.

L'étude de la polycondensation des ω-amino-acides fera l'objet du troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous décrirons la technique des mesures des températures de transition et nous essaierons de déduire des résultats les lois qui unissent la température de transition et la densité des polyamides à leur indice d'interaction hydrogène.

Enfin, les propriétés mécaniques des fibres des polyamides et copolyamides seront étudiées dans le cinquième chapitre.

CHAPITRE PREMIER

Lorsque l'on refroidit très lentement du caoutchouc à partir de la température ordinaire, son volume spécifique diminue régulièrement avec la température jusqu'à 10°. A cette température, il cristallise et la courbe de variation de son volume spécifique en fonction de la température présente une discontinuité. En continuant le refroidissement, on constate qu'à la température de — 73°, la pente de la courbe change brusquement d'inclinaison. Le caoutchouc, au-dessous de cette température, devient dur et cassant (fig. 1).

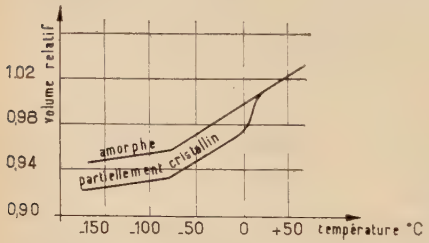


Fig. 1. — Volume relatif du caoutchouc amorphe et partiellement cristallin en fonction de la température (d'après Bekkedahl).

Cette température de — 73° pour le caoutchouc a été appelée **température de transition**. L'existence d'une température de transition est générale pour les macropolymères linéaires.

Définition de la température de transition. — Si l'on désigne par G l'enthalpie libre, ses dérivées premières par rapport à la pression et la température sont :

$$\frac{\partial G}{\partial p} = V \qquad \frac{\partial G}{\partial T} = -JS.$$

Ses dérivées secondes sont :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial t} = \alpha V \qquad \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = -\beta V \qquad \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -J\frac{Cp}{T}$$

où V désigne le volume, S l'entropie, Cp la chaleur spécifique, α le coefficient de dilatation cubique, β le coefficient de compressibilité.

Ehrenfest définit transformation de premier ordre toute transformation qui se manifeste par une discontinuité des dérivées premières de l'enthalpie libre, c'est-à-dire le volume V et l'entropie S. La fusion, la vaporisation et la sublimation sont des transformations de premier ordre et le point de fusion est une température de transition de premier ordre.

Une discontinuité des dérivées secondes de l'enthalpie libre définit une transformation du second ordre.

A pression constante la température à laquelle on observe une discontinuité de la chaleur spécifique et du coefficient de dilatation est appelée température de transition du second ordre.

La température de — 73° pour le caoutchouc paraît correspondre à ce second phénomène. C'est pour cette raison que pendant longtemps elle a été appelée température de transition du second ordre. Elle peut être mise en évidence avec plus ou moins de netteté par d'autres propriétés physiques, par exemple, l'indice de réfraction, la conductibilité thermique, les propriétés diélectriques, les propriétés mécaniques.

On admet en général que des segments de la chaîne macromoléculaire appelés unités cinétiques d'Eyring sont considérablement gênés dans leur mouvement de libre rotation aux températures inférieures à celle de transition et qu'ils sont figés vis-à-vis de l'échelle de temps utilisée. Aux températures supérieures à celle de transition les domaines amorphes des polymères sont élastiques. Aux températures inférieures ils sont plastiques.

Influence de la vitesse de refroidissement et de la sollicitation. — En fait, cette température dépend de la vitesse de refroidissement du polymère et elle pourrait même disparaître dans le cas du polystyrène comme l'ont montré Boyer et Spencer [3] si le refroidissement était suffisamment lent pour permettre de véritables états d'équilibre.

La température dite de transition du second ordre augmente avec la fréquence de la sollicitation.

H. Mark, Alfrey et Goldfinger [4] admettent qu'à cette température la vitesse à laquelle l'équilibre est atteint est du même ordre de grandeur que la durée des expériences.

---

[3] R. F. Boyer et R. S. Spencer, *J. Appl. Phys.*, 1945, **16**, 594.
[4] T. Alfrey, G. Golfinger et H. Mark, *J. Appl. Phys.*, 1943, **14**, 700.

Influence de la cristallinité. — La température dite de transition du second ordre s'élève avec le taux de cristallinité de certains polymères. C'est le cas du polytéréphtalate d'éthylène glycol ([5]) et ([6]). Ces faits expérimentaux montrent donc bien que cette température ne correspond pas exactement à la définition qu'Ehrenfest a donné de la température de transition du second ordre. C'est pourquoi nous l'appellerons simplement *température de transition ou* T_2.

Influence des interactions macromoléculaires et de la structure. — La température de transition et la température de fusion ont souvent été comparées.

R.-G. Beaman ([7]) a établi sur un grand nombre de polymères que le rapport des températures de fusion et de transition exprimées en degré absolu est voisin de 2/3.

O.-B. Edgar et R. Hill ([2]) vérifient cette loi dans le cas du polytéréphtalate et du polysébaçate d'éthylène glycol.

H. Mark ([8]) a montré que le point de fusion des polymères dépend de leur énergie de cohésion moléculaire. Cette énergie doit être liée à leur température de transition.

Les polymères de faible énergie de cohésion sont des élastomères comme le caoutchouc. Au contraire, les liaisons hydrogène qui s'établissent entre les chaînes du nylon lui assurent une forte cohésion moléculaire et sont responsables de son haut point de fusion et de ses bonnes propriétés textiles.

L'ensemble de ces résultats sont réunis dans le tableau I*a*.

Tableau I*a*

Points de fusion et de transition, énergie de cohésion de quelques polymères.

	T_f °K	T_2° K	Énergie de cohésion pour 5 A° de longueur de chaîne	T_f °K/T_2 °K
Nylon	538	323	5 800 cal/mol	0,60
Caoutchouc	300	200	1 300 cal/mol	0,67
Polytéréphtalate d'éthylène glycol	543	353		0,65
Polysébaçate d'éthylène glycol	323	203		0,63

([5]) J. Coste, *Thèse Paris*, 1955.
([6]) M. S. Kolb et E. I. Izard, *J. Appl. Phys.*, 1949, **20**, 564.
([7]) R. G. Beaman, *J. Polym. Sc.*, 1952, **9**, 470.
([8]) H. Mark, *Ind. Eng. Chem.*, 1942, **34**, 1343.

Le point de fusion du polytéréphtalate d'éthylène glycol est beaucoup plus élevé que celui du polyadipate d'éthylène glycol, car le noyau benzénique de l'acide téréphtalique accroît considérablement la rigidité de ce polyester.

Edgar et Hill ont montré que la température de transition des copolymères du téréphtalate et du sébaçate d'éthylène glycol est une fonction linéaire du nombre de groupement paraphénylène pour 100 atomes de la chaîne aliphatique.

La présence, dans la chaîne macromoléculaire d'un polyamide, du noyau hexagonal rigide parasubstitué maintient la symétrie moléculaire et accroît la rigidité des chaînes macromoléculaires, elle atténue fortement l'effet dû à la disparition des liaisons hydrogène. Ainsi le point de fusion du polypipérazino undécanamide F = 142° n'est abaissé que de 50° par rapport à celui du polyundécanamide F = 192° ([9]).

Cependant, les propriétés physiques des polymères dépendent aussi d'autres propriétés. L'introduction de doubles ou triples liaisons dans les polymères diminue la flexibilité des chaînes macromoléculaires. Le point de fusion est diminué, mais le point de transition T_2 est augmenté ([10]).

Les polyéthylènes de Natta et Ziegler, qui ont des possibilités d'arrangement compact plus grandes dans les domaines cristallins que les polyéthylènes haute pression plus ramifiés, ont des propriétés mécaniques bien supérieures et un point de fusion plus élevé.

Structure des polyamides. — L'étude aux rayons X de la structure des polyamides montre que les chaînes macromoléculaires dessinent des zig zag plans et s'unissent les unes aux autres dans ces plans

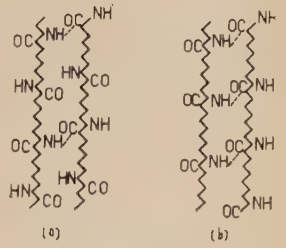


Fig. 2. — Formation des liaisons hydrogène des polyamides : *a*) à nombre impair de groupes CH_2 ; *b*) à nombre pair de groupes CH_2.

par des liaisons hydrogènes de manière à former des feuillets qui sont assemblés par des interactions van der Walls. Ce sont des liaisons hydrogène d'une énergie de dissociation de l'ordre de 5 000 à 8 000 calo-

([9]) G. Champetier, M. Lavalou et J. P. Pied, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 710.

([10]) C. S. Harvel et J. M. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1674 ; C. S. Harvel et C. M. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1066.

ries par molécule-gramme, beaucoup plus fortes que les liaisons van der Walls d'une énergie de quelques centaines de calories, qui sont responsables de la forte cohésion moléculaire de 5800 calories calculée pour 5 A° de longueur de chaîne [8].

La détermination par les rayons X de la maille des polyamides du type nylon montre que lorsque le nombre de groupements CH_2 qui séparent les fonctions amides est pair, tous les groupes NH d'une chaîne sont à la distance minima d'approche des groupes CO de la chaîne voisine correspondant à la formation de liaison hydrogène normale soit 2,8 A° (voir fig. 2). Lorsque le nombre de CH_2 entre les fonctions amides est impair, il semble que la moitié seulement des groupes CO et NH peuvent former entre eux des liaisons hydrogène normales. Les autres groupes se trouvent écartés de 3,5 A° et donnent des interactions hydrogène plus faibles. L'intensité de ces liaisons hydrogène est égale à 0,8 fois l'intensité de la liaison hydrogène normale dans le cas particulier des polyamides que nous avons étudiés.

Définition de l'indice d'interaction hydrogène I_H. — G. Champetier et R. Aelion ont défini cet indice.

Dans le cas de polyamides à nombre pair de CH_2 entre les groupes amides, l'*indice d'interaction* est égal au nombre de liaisons hydrogène pour 100 atomes de la chaîne. Ainsi pour le polyamide $HO-[CO-(CH_2)_n-NH]_x-H$.

$$I_H = \frac{200}{n+2}$$

Dans le cas des polyamides à nombre impair de CH_2 entre les groupes amides, il faut faire une correction puisque la moitié des liaisons hydrogène n'est pas normale.

$$I_H = \frac{200}{n+2} \times 0{,}9$$

Énoncé de la loi de G. Champetier et R. Aelion. — Le point de fusion des polyamides est une fonction linéaire de l'indice d'interaction hydrogène.

Remarque. — L'*indice de liaison* hydrogène i_H est égal à $\frac{200}{n+2}$ que n soit pair ou impair, c'est-à-dire que l'indice de liaison est égal à l'indice d'interaction dans le cas où n est pair.

Discussion. — Les points de fusion des polyamides que nous avons préparés sont rassemblés dans le tableau I*b* et représentés en fonction de l'indice d'interaction hydrogène sur la figure 3.

TABLEAU I*b*

Point de fusion et Indice d'interaction hydrogène des polyamides.

Nombre d'atomes de carbone du motif	Nom des polyamides	F °C	I_H
6	Polycapramide	217	25,7
7	Polyheptanamide	232-233	25
8	Polyoctanamide	198-199	20
9	Polynonanamide	209	20
10	Polydécanamide	192	16,3
11	Polyundécanamide	192	16,6
12	Polydodécanamide	179	13,8
13	Polytridécanamide	182-183	14,2
17	Polyheptadécanamide	149 [1]	11,1
22	Polydocosanamide	145	7,8

[1] Déterminé par Coffman (11).

La détermination des points de fusion a été faite par la méthode de la disparition de la biréfringence optique du polymère en cours de fusion [9].

La figure 3 montre que la loi énoncée par G. Champetier et R. Aelion s'applique très bien au cas des polyamides obtenus par polycondensation des ω-amino-acides à nombre impair et pair d'atome de carbone.

Le point de fusion du polyamide d'indice d'interaction hydrogène nul est de 135° et correspond parfaitement à celui du polyéthylène basse pression non ramifié.

Les polyamides préparés par la polycondensation des sels d'un diacide et des différentes diamines vérifient aussi très bien cette loi.

---

[11] D. D. COFFMAN, *J. Polym. Sc.*, 1948, **4**, 187.

On remarque que le polycapramide et le polyoctanamide ont des points de fusion très différents des polyheptanamide et nonanamide.

Cependant l'écart de ceux des polydécanamide, undécanamide, dodécanamide et tridécanamide est beaucoup plus petit.

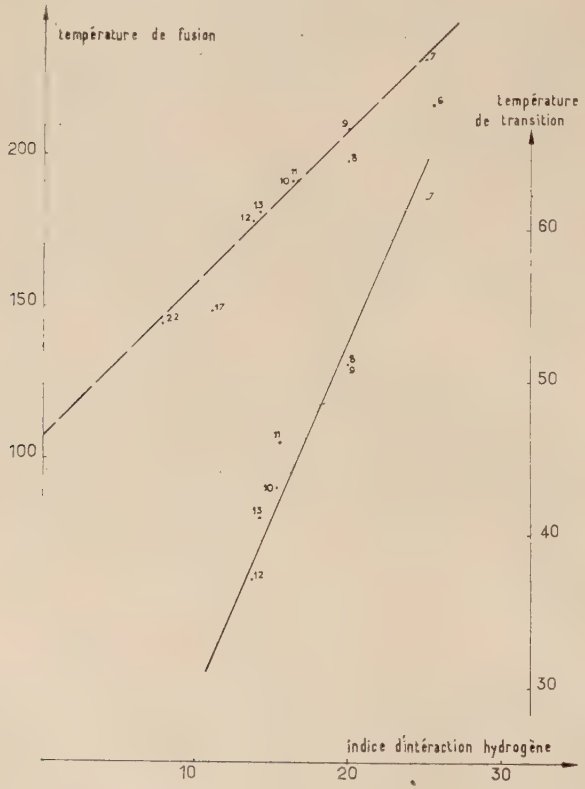


Fig. 3. — Température de fusion et de transition en fonction de l'indice d'interaction hydrogène.

Les dimensions de la maille cristalline du polyundécanamide déterminées au moyen de la diffraction des rayons X montrent que les chaînes polyamidiques ne sont pas en état de complète extension. Les liaisons hydrogène anormales pourront donc s'établir d'autant plus facilement que la longueur de la chaîne hydrocarbonée sera plus grande. Ce fait pourrait expliquer le point de fusion relativement élevé des polydécanamide et dodécanamide.

D'autre part, les polyamides de même indice d'interaction hydro-

gène, préparés à partir de diacides et de diamines, ont des points de fusion très différents.

Les résultats présentés dans le tableau Ic montrent que les points de fusion de trois polyamides d'indice d'interaction hydrogène de 28,4 peuvent être différents de 35°.

Le cas du 5/7 à nombre impair de CH_2 entre les groupes amides est à mettre à part.

Pour étudier les relations qui existent entre les propriétés physiques des polyamides à leur indice d'interaction hydrogène, nous avons préparé des polyamides par polycondensation d'ω-amino-acides.

Tableau Ic

Points de fusion de polyamides d'indice de liaison hydrogène de 28,4.

Nombre de groupes CH_2 entre les groupes CO — NH	I_H	T_f
6/6	28,4	268°
4/8	28,4	234°
8/4	28,4	230°
5/7	28,4	183°

Propriétés des copolyamides. — G. Champetier et ses collaborateurs [1] [9] [12] ont préparé de nombreux copolyamides en chauffant sous atmosphère d'azote à 210° des mélanges de diverses proportions d'acide amino-11 undécanoïque et d'acide amino-11 undécanoïque N-substitué.

Les points de fusion de quelques copolyamides sont rassemblés dans le tableau Id.

Il est important de faire quatre remarques :

1° La vitesse de polycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque et des amino-acides N-substitués étant très différente, surtout dans le cas du N-phényl, le copolyamide peut comporter de longues séquences de motifs amino-undécanoïques non substitués formées préférentiellement au début de la réaction.

Or l'influence sur les propriétés physiques du mode de répartition des substituants le long de la chaîne macromoléculaire est mal connue.

---

[12] G. Champetier, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 853.

Tableau I*d*

Points de fusion de copolyamides N-substitués.

Amino-acide	T_f			
Amino-11 undécanoïque F = 192°. Amino-11 undécanoïque N substitué.	75 p. 100 25 »	50 p. 100 50 »	25 p. 100 75 »	0 p. 100 100 »
N-méthyl amino-11 undécanoïque .	165°	135°	82°	80°
N-éthyl amino-11 undécanoïque :	161°	123°	74°	— 20° à — 30°
N-phényl amino-11 undécanoïque .	165°	133°	61°	— 20° à — 30°
(N-pipérazino)-11 undécanoïque .	171°	137°	122°	142°

2° Les deux motifs des copolyamides ayant une longueur égale dans le cas de l'acide amino-11 undécanoïque et des dérivés N-alcoylés et N-phénylés, le point de fusion diminue régulièrement lorsque la substitution augmente.

Par contre, la courbe des points de fusion en fonction du taux de copolycondensation des acides amino-11 undécanoïque et (N-pipérazino)-11 undécanoïque présente un minimum, car les deux motifs du polymère ont des longueurs différentes (9).

3° Les polyundécanamides-N-substitués n'ayant pas de liaison hydrogène, l'indice d'interaction hydrogène des copolyamides est inversement proportionnel au taux de substitution de ces copolymères. La loi de G. Champetier et R. Aelion est vérifiée de manière satisfaisante jusqu'aux taux de substitution de 50 p. 100 à 75 p. 100.

Pour les taux de substitution plus élevés, la loi de G. Champetier et R. Aelion n'est plus vérifiée.

4° La température de fusion extrapolée des polyamides non substitués correspond à celle du polyéthylène pour un indice d'interaction hydrogène nul. Dans le cas des polyamides N-substitués elle correspond à la température de fusion des homopolyamides qui est de 80° pour le poly N-méthyl undécanamide et de — 20° à — 30° pour le poly N-éthyl undécanamide.

Ces remarques montrent que les copolyamides ont des propriétés très différentes des polyamides et que, en particulier, ne vérifiant pas la loi de G. Champetier et R. Aelion relative au point de fusion, ils ne sont pas un matériau de choix pour notre étude des relations entre la température de transition et l'indice d'interaction hydrogène.

Conclusion. — La loi de G. Champetier et R. Aelion est très bien vérifiée dans le cas des polyamides engendrés par polycondensation des ω-amino-acides à nombre pair et impair de groupe CH_2.

Dans le cas des copolyamides préparés à partir de l'acide amino-11 undécanoïque et de l'acide N-méthyl amino-11 undécanoïque, elle s'applique aussi dans le domaine des faibles taux de substitution.

Nous avons cherché si une relation simple unit l'indice d'interaction hydrogène à la température de transition de ces polyamides.

A cette fin, nous avons préparé des polyamides de formule générale :

$$H\left[\begin{matrix}NH-(CH_2)_n-CO\\ |\\ R\end{matrix}\right]_x-OH$$

Dans une première série R = H, n = 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 et 21.

Dans une seconde série n = 10, R = CH_3, C_2H_5 et NH$\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \diagdown\quad\diagup\\ CH_2-CH_2\end{matrix}$.

Enfin, nous avons aussi préparé le polyméthyl-10 décanamide.

CHAPITRE II

Préparation des monomères.

Introduction. — Les polyamides de formule $H[NH-(CH_2)_nCO]_x-OH$ peuvent être préparés par polycondensation d'ω-amino-acides. C'est la méthode que nous avons employée.

Cependant, la polycondensation des ω-amino-esters, des lactames, des amino-nitriles et des N-formyl amino-acides conduit à des polyamides de même motif ayant les mêmes propriétés physiques pour les mêmes degrés de polymérisation ([11]).

La Société Organico nous ayant offert les acides amino-9 nonanoïque, 10 décanoïque, 11 undécanoïque et 12 dodécanoïque, nous avons seulement préparé les acides amino-7 heptanoïque, 8 octanoïque, 13 tridécanoïque et l'acide amino-22 béhénique.

Les amino-acides N-alcoylés que nous avons préparés sont les acides N-méthyl, N-éthyl amino-11 undécanoïque et l'acide (N-pipérazino)-11 undécanoïque.

I. — Méthodes de préparation des ω-amino-acides.

1° **Méthodes de préparation.** — A. **Méthodes ne modifiant pas la condensation de la chaîne carbonée.** — *a*) A partir des acides ω-halogénés. — L'ammoniac réagit sur les acides ω-halogénés avec formation d'ω-amino acide suivant la réaction :

$$X - (CH_2)_n - CO_2H + 2NH_3 \rightarrow NH_2 - (CH_2)_n - CO_2H + XNH_4.$$

Les acides amino-11 undécanoïque, amino-10 undécanoïque et l'acide amino-22 béhénique sont préparés par cette méthode.

b) Réduction d'acides ω-azotés. — La réduction des acides ω nitrés, nitrosés, isonitrosés, iminés, nitriles et amides, est une voie de synthèse des ω-amino-acides.

Jegorow ([13]) a préparé l'acide amino-9 nonanoïque à partir de l'acide ω-nitropélargonique.

c) Hydrolyse des lactames. — Les lactames sont obtenues par transposition de Beckmann des oximes de cétones cycliques et non cycliques. Leur hydrolyse peut conduire à des ω-amino-acides.

L'acide amino-6 caproïque est préparé par cette méthode. L'acide amino-8 octanoïque aussi ([14]).

Par polycondensation à 250° sous atmosphère d'azote, la caprolactame se polycondense en un polyamide qui a reçu le nom de Perlon.

La cyclo-octanone isoxime polymérisée donne le polyoctanamide ([11]).

B. **Méthodes de préparation des ω-amino-acides augmentant la condensation de la chaîne carbonée.** — On utilise la méthode de Gabriel et des méthodes analogues.

L'azote d'une amine ω-halogénée est bloqué sous forme de phtalimide puis l'halogène est substitué par la fonction CO_2H, CH_2CO_2H par réaction avec le cyanure de potassium, le malonate d'éthyle sodé ou un alcoyl malonate d'éthyle sodé. Enfin, par hydrolyse on libère l'amino-acide. Nous avons préparé par cette méthode l'acide amino-7 heptanoïque et l'acide amino-13 tridécanoïque.

C. **Méthode diminuant la condensation de la chaîne carbonée.** — C'est la méthode qui utilise la réaction de dégradation des amides ou seconde réaction d'Hofmann. Nous avons employé cette méthode pour obtenir l'acide amino-8 octanoïque.

([13]) A. Jegorow, *J. f. Praktische Chem.*, 1932, **86**, 530.
([14]) L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta*, 1933, **16**, 1323.

2° **Méthode d'isolement.** — Les ω-amino-acides à faible condensation de la chaîne carbonée, plus précisément les termes allant du glycocolle à l'acide amino-9 nonanoïque, sont très solubles dans l'eau. Leur préparation à partir de leurs chlorhydrates ou bromhydrates est difficile, car les halogénures alcalins sont aussi très solubles dans l'eau. Il existe cependant plusieurs méthodes pour les séparer des halogénures alcalins. Des deux plus connues, la première consiste à faire un complexe avec le cuivre. Dans la deuxième méthode, on libère l'amino-acide de la solution aqueuse de son chlorhydrate, par l'oxyde d'argent ou l'oxyde de plomb. L'excès d'oxyde non transformé en halogénure reste en suspension, il est précipité en faisant barboter dans la solution de l'hydrogène sulfuré. La solution est filtrée, évaporée sous vide. L'amino-acide recueilli est recristallisé.

Le carbonate de baryum libère les amino-acides de leurs sulfates. Les eaux mères sont évaporées à sec et par recristallisation du résidu, on obtient l'amino-acide pur.

II. — Technique de préparation des ω-amino-acides.

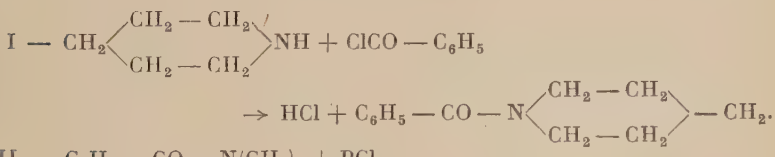
Acide amino-7 heptanoïque. — L'acide amino-7 heptanoïque ou acide amino-7 œnanthylique a été préparé par A. Manasse ([15]), à partir de l'ε-phénoxy-amyl-amine.

O. Wallach ([16]) l'a obtenu à partir de la subérone et Takamoto ([17]) en faisant une synthèse malonique sur l'iodure de benzyl-amyl-amine.

Rigby ([18]) l'a synthétisé par hydrogénation partielle du pimélonitrile.

Nous avons employé la méthode de J. v. Braun ([19]) qui est la plus simple. Les réactions sont classiques et la matière première, la benzoylpipéridine, est très facile à préparer.

La suite des réactions est résumée dans le schéma ci-dessous :



([15]) A. Manasse, *Ber. Chem. Gesells.*, 1902, **35**, 1365.
([16]) O. Wallach, *Ann. der. Chem.*, **312**, 206.
([17]) R. Takamoto, *J. Pharm. Soc. Japan.*, **48**, 9, 5, 108.
([18]) G. W. Rigby, U. S. Pat., 2 208 598, 23 juillet 1940.
([19]) J. v. Braun, *Ber. Chem. Gesells.*, **40**, 1840.

$$\xrightarrow{H_2O} C_6H_5 - CO - NH - (CH_2)_5Cl + POCl_3.$$

$$III - C_6H_5CO - NH - (CH_2)_5Cl + INa$$

$$\xrightarrow{C_2H_5OH} C_6H_5 - CO - NH - (CH_2)_5I + NaCl.$$

$$IV - C_6H_5CO - NH(CH_2)_5I + NaCH(CO_2C_2H_5)_2$$

$$\rightarrow C_6H_5 - CO - NH - (CH_2)_5 - CH(CO_2C_2H_5)_2.$$

$$V - C_6H_5 - CO - NH - (CH_2)_5CH(CO_2C_2H_5)_2$$

$$\xrightarrow{\text{hydrolyse}} NH_2 - (CH_2)_6CO_2H.$$

Réaction I. — Cette réaction est très bien décrite ([20]). Son rendement est de 90 p. 100.

Réaction II. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant relié à un absorbeur à potasse, une molécule de benzoyl-pipéridine (190 g) est mélangée à une molécule de pentachlorure de phosphore pulvérulent (208,5 g).

Le mélange est chauffé sous très léger reflux pendant 1 heure.

Le pentachlorure de phosphore se dissout et réagit sur la benzoyl pipéridine. Ensuite le mélange est versé lentement sur de la glace. La réaction est très vive et dégage une très grande quantité d'acide chlorhydrique. Après fusion de la glace, le produit se présente sous forme d'une couche d'huile qui cristallise facilement. Il est séparé dans une ampoule à décanter et neutralisé par lavage avec une solution de soude 5 N.

L'ε-chloro benzoyl-amyl-amine obtenu est dissous dans l'éther et précipité par addition d'éther de pétrole sous forme d'une huile qui cristallise facilement.

L'ε-chloro benzoyl-amyl-amine est distillée sous bon vide pour éviter sa décomposition. E = 160°/0,5 mm. F = 66°.

On recueille 158 g de produit pur, soit un rendement de 70 p. 100 par rapport à la benzoyl pipéridine.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 63,85 ; H, 7,09. — Tr. : C, 63,63, H, 7,12.

Réaction III. — C'est une réaction lente et d'équilibre. Nous n'avons jamais obtenu un rendement de substitution supérieur à 80 p. 100.

La solubilité de NaCl étant 1,401 g dans 100 g de CH_3OH et 0,0649 g dans 100 g de C_2H_5OH, celle de INa étant 78 g dans 100 g de CH_3OH et 44,25 g dans 100 g de C_2H_5OH, nous avons utilisé l'alcool éthylique absolu comme solvant.

D'autre part, la solubilité de l'iodure de potassium étant plus faible que celle de l'iodure de sodium dans l'alcool, nous avons choisi le mode opératoire suivant :

([20]) Vogel, 3e édition, 492. Longmans, édit.

15 g d'ε-chloro benzoyl-amyl-amine sont chauffés à douce ébullition pendant 24 heures avec 35 g d'iodure de sodium dissous dans 300 cm³ d'alcool éthylique absolu. Puis, 250 cm³ d'alcool sont distillés et l'ε-iodo benzoyl-amyl-amine est précipité en ajoutant 250 cm³ d'eau. L'huile colorée en brun qui se décante, cristallise facilement.

L'ε-iodo benzoyl-amyl-amine est séché, dissous dans le minimum d'éther à chaud. Des prismes jaunes cristallisent à froid. Ils sont filtrés et séchés. On obtient 125 g d'ε-iodo benzoyl-amyl-amine : soit un rendement de 50 p. 100 par rapport à l'ε-chloro benzoyl-amyl-amine. F = 55° (Tube). Braun F = 54°-56°. On obtient un deuxième jet de produit de (5,5 g) moins pur par précipitation avec de l'éther de pétrole. Ces produits rassemblés sont utilisés pour la malonisation.

Réaction IV. — Dans un ballon muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à introduction, 3,10 g de sodium sont dissous dans 100 cm³ d'alcool éthylique absolu. Pendant toute la durée de la réaction, l'appareil est maintenu à l'abri de l'humidité à l'aide d'une garde à chlorure de calcium. Après dissolution du sodium et refroidissement de la solution d'éthylate de sodium formé, 20,7 cm³ de malonate d'éthyle sont ajoutés lentement. Enfin, 43 g d'ε-iodo benzoyl-amyl-amine dissous dans 100 cm³ d'éthanol absolu sont introduits goutte à goutte tandis que le mélange est chauffé à l'ébullition.

Après 3 heures, l'alcool est entraîné à la vapeur, l'huile rouge très foncée qui se sépare sera soumise à l'hydrolyse. Elle pèse environ 48 g.

Réaction V. — L'hydrolyse a été faite dans un vase à réaction en verre épais. Les 48 g d'huile de benzoyl-ester sont chauffés à 160°-170° avec 200 g d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$) Lorsque toute l'huile est dissoute, c'est-à-dire après 3 ou 4 heures, le mélange est refroidi. L'acide benzoïque cristallise. Il est séparé par filtration. Le filtrat est évaporé à sec sous vide. Le chlorhydrate de l'acide amino-7 heptanoïque ainsi recueilli est recristallisé dans l'alcool. On en recueille 14 g, soit un rendement de 72 p. 100 par rapport à l'ε-iodo benzoyl-amyl-amine.

Les 14 g de chlorhydrate de l'acide amino-7 heptanoïque sont dissous dans 100 cm³ d'eau et sont chauffés à l'ébullition pendant 1 heure avec de l'oxyde d'argent préparé à partir de 15 g de nitrate d'argent.

Le chlorure d'argent précipité est séparé par filtration. On fait barboter un courant d'hydrogène sulfuré dans le filtrat jusqu'à fin de précipitation des sulfures. La solution est traitée au noir animal, filtrée, concentrée à sec sous vide. Le résidu est dissous dans le minimum d'eau et précipité par une solution à 50 p. 100 d'alcool et d'éther.

On obtient 10 g d'amino-acide. F = 187°-188° (bloc Maquenne) soit un rendement de 90 p. 100 par rapport au chlorhydrate de l'acide

amino-7 heptanoïque. Le rendement global en acide amino-7 heptanoïque à partir de la benzoyl-pipéridine est de 30 à 31 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 57,90 ; H, 10,41 ; N, 9,65. — Tr. : C, 57,72 ; H, 10,52 ; N, 9,76.

Préparation de l'acide amino-8 octanoïque. — L'acide amino 8 octanoïque ou acide amino-8 caprylique est connu depuis longtemps mais les matières premières utiles aux synthèses signalées sont toutes inaccessibles sauf la cyclo octanone qui a été préparée par L. Ruzicka ([14]). Nous avons préféré prendre une voie nouvelle.

La réaction de dégradation d'Hofmann a permis à B. Flaschentrager ([21]) de préparer l'acide amino-9 nonanoïque à partir de l'acide sébacique et à Coffman et ses collaborateurs ([11]) d'obtenir l'acide amino-17 heptadécanoïque.

W. Treibs ([22]) a préparé ainsi l'acide amino-butyrique et l'acide amino-valérique.

Nous avons appliqué cette méthode pour préparer l'acide amino-8 octanoïque à partir de l'acide azélaïque.

La chaîne des réactions est résumée dans le schéma ci-dessous :

$$\text{I} \quad \text{CO}_2\text{H} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CO}_2\text{H} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{SO}_4\text{H}_2} \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.$$

$$\text{II} \quad \text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow 2\text{CO}_2\text{H} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.$$

$$\text{III} \quad \text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{ClCO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{SO}_2 + \text{HCl}.$$

$$\text{IV} \quad \text{NH}_2 + \text{ClCO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{NH}_2 - \text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}.$$

$$\text{V} \quad 2\text{NH}_2 - \text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{Ba(OH)}_2 \rightarrow (\text{NH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2)_2\text{Ba} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}.$$

$$\text{VI} \quad [\text{NH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2]_2\text{Ba} + 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightarrow (\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ba} + 2\text{NH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}.$$

$$\text{VII} \quad \text{NH}_2\text{CO} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CO}_2\text{H} + \text{NaOCH}_3 + \text{Br} \rightarrow \text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_7\text{NHCO}_2\text{CH}_3 + \text{BrNa}.$$

$$\text{VIII} \quad \text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_7\text{NHCO}_2\text{CH}_3 + \text{HCl} \xrightarrow{\text{hydrolyse}} \text{Cl}^-[^+\text{NH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}].$$

Préparation de l'azélate acide d'éthyle. — L'acide azélaïque technique est distillé sous 0,2 mm à 180°-185° C et ensuite recristallisé dans 5 volumes d'eau. Le produit purifié fond à 104°-105° C. L'azélate acide d'éthyle a été préparé par la méthode de E. Fourneau et S. Sabetay ([23]).

Un mélange équimoléculaire de diacide et de diester préparé par la

---

([21]) B. Flaschentrager, *Z. f. Physiol. Chem.*, 1926, **159**, 297.
([22]) W. Treibs, *Ber. Chem. Gesells.*, 1956, 119.
([23]) E. Fourneau et S. Sabetay, *Bull. Soc. Chim.*, **45**, 840.

méthode classique est chauffé vers 280° C pendant 5 heures puis distillé sous vide. Une colonne à distiller efficace (remplissage à anneaux de verre et de reflux) est nécessaire pour isoler l'azélate acide d'éthyle avec un bon rendement. En effet, l'azélate d'éthyle distille à 107° sous 0,4 mm. puis l'azélate acide d'éthyle passe à 150° sous 0,4 mm. Enfin on peut distiller l'acide azélaïque.

Préparation de l'azélamate d'éthyle. — 33,3 g d'azélate acide d'éthyle et 52 cm³ de chlorure de thionyle sont chauffés au bain-marie et sous reflux pendant 30 minutes. Le chlorure de thionyle en excès est distillé sous vide réduit. Puis le chlorure d'acide préparé précédemment est versé avec précaution dans 145 cm³ d'une solution d'ammoniaque 10 N refroidie à moins de 0° C et fortement agitée. L'azélamate d'éthyle précipité est dissous dans 750 cm³ d'éther. La solution éthérée est lavée avec de l'eau jusqu'à neutralité et séchée sur sulfate de sodium.

L'éther est évaporé, le produit est redissous dans 200 cm³ d'éther et précipité par un excès d'éther de pétrole. Après évaporation et séchage, on recueille 22 g d'azélamate d'éthyle soit un rendement de 70 p. 100 par rapport à l'azélate acide d'éthyle.

Préparation de l'acide azélamique. — 10,2 g d'azélamate d'éthyle sont dissous dans une solution de 7,9 g de baryte hydratée dans 250 cm³ de méthanol absolu. Après 24 heures à la température ordinaire, le mélange est chauffé 5 minutes au bain-marie pour achever la précipitation. 11 g de sel de baryum sont séparés par filtration.

Puis ces 11 g de sel sont dissous dans 460 cm³ d'acide acétique 0,1 N. La solution est refroidie à 0° C pendant 24 heures. La cristallisation de l'acide azélamique ainsi préparé est très lente.

5,7 d'acide sont recueillis. Ils sont recristallisés dans 125 cm³ d'eau, soit un rendement de 70 p. 100 par rapport à l'azélamate d'éthyle. F = 113° C (bloc Maquenne).

On recueille encore un peu d'acide azélamique dans la solution filtrée après 2 jours de repos à 0° C :

Anal. : Calc. p. 100 : C, 57,75 ; H, 9,09. — Tr. : C, 57,63 ; H, 9,08.

Etaix ([24]) a signalé la préparation de l'acide azélamique par une autre méthode. Le point de fusion du produit qu'il a obtenu est de 93°-95° C. Mais il a été montré plus tard que la méthode qu'il a employée donne un mélange de produits. Nous pensons donc que le point de fusion de l'acide azélamique est : F = 113° C.

([24]) L. Etaix, *Ann. Chim.*, 1896, **9**, 356.

Préparation de l'acide carbo méthoxy amino-8 octanoïque. — Dans un ballon muni d'un agitateur et refroidi à — 10° C, 0,89 cm³ de brome, purifié par lavage avec de l'acide sulfurique, est ajouté très lentement en 1 heure à une solution de 31 g d'acide azélamique dans 650 cm³ méthanol absolu.

L'acide azélamique avait été séché pendant 24 heures dans une étuve chauffée à 75° C et maintenue sous vide.

Pendant toute la durée de la réaction, des gardes à chlorure de calcium maintiennent l'appareil à l'abri de l'humidité. Puis une solution de 11,9 g de sodium dans 350 cm³ de méthanol est coulée en 1 heure dans le mélange réactionnel. La solution est décolorée lorsque toute la solution de méthanolate de sodium est ajoutée. L'agitation est maintenue pendant 12 heures et le mélange réactionnel est maintenu pendant ce temps à la température ordinaire. Le solvant est évaporé sous vide en chauffant au bain-marie. Le résidu est dissous dans un litre d'eau, neutralisé avec de l'acide chlorhydrique N jusqu'au virage au jaune du bleu de bromophénol.

L'acide carbo méthoxy amino-8 octanoïque précipite. Il est filtré et recristallisé dans 750 cm³ d'eau.

On recueille 29,5 g d'acide carbo méthoxy amino-8 octanoïque soit un rendement de 80 p. 100 par rapport à l'acide azélamique. F = 62° C (bloc Maquenne).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 55,3 ; H, 8,75. — Tr. : C, 55,33 ; H, 8,79.

Préparation de l'acide amino-8 octanoïque. — Dans un flacon à réaction en verre épais, 10 g d'acide carbo méthoxy amino-8 octanoïque sont chauffés au bain-marie avec 100 cm³ d'acide chlorhydrique concentré pendant 6 heures. Puis, après refroidissement, le solvant est distillé sous vide

Le chlorhydrate est dissous dans 100 cm³ d'eau et l'eau est à nouveau évaporée.

Le traitement du chlorhydrate de l'acide amino-8 octanoïque est identique à celui de l'acide amino-7 heptanoïque.

L'acide amino-8 octanoïque est recristallisé. 7 g d'amino-acide sont dissous dans 14 cm³ d'eau et précipités en ajoutant un mélange de 42 cm³ d'alcool éthylique et de 70 cm³ d'éther. On recueille 6 g de produit, soit un rendement de 82 p. 100 par rapport à l'acide carbo méthoxy amino-8 octanoïque. F = 194° (bloc Maquenne).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 60,37 ; H, 10,69 ; N, 8,80. — Tr. : C, 60,01 ; H, 10,88 ; N, 8,72.

Une autre méthode pour isoler l'amino-acide consiste à neutraliser le chlorhydrate de l'amino-acide avec de l'ammoniaque et à précipiter l'amino-acide par un mélange d'alcool éthylique et d'éther.

Le rendement de la préparation est de 32 p. 100 en acide amino-8 octanoïque par rapport à l'azélate acide d'éthyle.

Préparation de l'acide amino-13 tridécanoïque. — L'acide amino-13 tridécanoïque fut préparé par Baruch ([25]) à partir d'une cétone de l'acide béhénique.

Muller et Krauss ([26]) en font la synthèse à partir du sébaçate d'éthyle.

Les points de fusion des deux amino-acides ainsi préparés étaient différents. Il fut montré par la suite que le produit de Baruch contenait des impuretés.

Nous avons préparé le dibromo-1-12 dodécane par une voie nouvelle, puis nous avons employé la synthèse de Muller et Krauss jusqu'à l'obtention de l'amino acide. La chaîne des réactions est résumée dans le schéma ci-dessous :

$$\text{I} \quad \text{Br}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H} + \text{KCN} \rightarrow \text{CN}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H} + \text{KBr}.$$

$$\text{II} \quad \text{CN}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H} \xrightarrow{\text{hydrolyse}} \text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}.$$

$$\text{III} \quad \text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{SO}_4\text{H}_2} \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O}.$$

$$\text{IV} \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OH}.$$

$$\text{V} \quad \text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{BrH} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Br}(\text{CH}_2)_{12}\text{Br}.$$

$$\text{VI} \quad \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NK} + \text{Br}(\text{CH}_2)_{12}\text{Br} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{Br} + \text{KBr}.$$

$$\text{VII} \quad \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{Br} + \text{INa} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{I} + \text{NaBr}.$$

$$\text{VIII} \quad \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{I} + \text{KCN} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{CN} + \text{KI}.$$

$$\text{IX} \quad \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{CN} \xrightarrow[\text{par HCl}]{\text{hydrolyse}} \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}.$$

Préparation de l'acide dodécanedioïque. — Nordlinger ([27]) et Rahakanta Bhattacharya ([28]) ont préparé l'acide dodécanedioïque à partir du bromo-11 undécanoate d'éthyle ou de méthyle.

Walker et Lumsden ([29]) le préparent à partir de l'acide bromo-11 undécanoïque avec un rendement de 40 p. 100.

La préparation de l'acide dodécanedioïque suivant la technique que nous décrivons a donné un rendement de 82 p. 100.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'un bon agitateur, un mélange de 175 g d'acide bromo-11 undécanoïque (recristallisé dans l'éther de pétrole. F = 49°5), 26,25 g de soude, 60 g de cyanure de potassium et 3 litres d'éthanol absolu est chauffé sous léger reflux et soumis à une bonne agitation pendant 24 heures.

([25]) V. Baruch, *Ber. Chem. Gesells.*, 1870, 26.
([26]) A. Muller et P. Krauss, *Ber. Chem. Gesells*, 1932, **65 B**, 1354.
([27]) H. Nordlinger, *Ber. Chem. Gesells*, 1890, **23**, 2357.
([28]) Rahakanta Bhattacharya, *J. Chem. Soc.* (Londres, 1928, 2679.
([29]) J. Walker et Lumsden, *J. Chem. Soc.* (Londres), **79**, 1191-1201.

Puis, après avoir ajouté 60 g de cyanure de potassium au mélange réactionnel, l'agitation et le chauffage sont continués pendant 24 heures.

Enfin, une solution de 150 g de soude dissoute dans 250 cm³ d'eau est versée dans le ballon pour hydrolyser le nitrile. Cette hydrolyse est lente et dure 48 heures sous douce ébullition et agitation.

L'alcool est entraîné à la vapeur et le sel de sodium est neutralisé par 410 cm³ d'acide chlorhydrique concentré ($d = 1,19$). Le diacide précipité est filtré sur buchner, lavé à l'eau et séché. On obtient 125 g de diacide soit un rendement de 82 p. 100 par rapport à l'acide bromo-11 undécanoïque. F = 126°5, après recristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool.

Le produit brut est estérifié sans être recristallisé.

Préparation du 1-12-dodécane glycol. — Le dodécane dioate d'éthyle est préparé par estérification de l'acide 1.12-dodécanedioïque.

Le rendement est de 89 p. 100 par rapport à l'acide dodécane dioïque. E = 149° sous 0,3 mm.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 67,12 ; H, 10,48. — Tr. : C, 67,32 ; H, 10,59.

Le diester est réduit en glycol au moyen de l'hydrure double de lithium et d'aluminium. Ce dernier étant hydrolysable à l'air, l'appareil est maintenu à l'abri de l'humidité au moyen de gardes à chlorure de calcium.

Dans un ballon tricol de 2 litres muni d'un très bon agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à introduction, 3,7 g d'hydrure double de lithium et d'aluminium sont dissous dans 300 cm³ d'éther en chauffant le mélange au bain-marie. Il reste toujours un insoluble qui est de l'hydrure double hydrolysé. Puis, 33,2 g de dodécanedioate d'éthyle dissous dans 200 cm³ d'éther sont ajoutés goutte à goutte dans la solution réductrice. Il se forme le composé $LiAl[OC_2H_5]_2[OCH_2(CH_2)_{10}CH_2O]_2$ qui précipite sous forme d'une masse très dure et volumineuse qu'il faut réduire en morceaux à l'aide d'un bon agitateur.

La réaction est très exothermique. L'addition du dodécane dioate d'éthyle est effectuée lentement afin de ne pas avoir d'engorgement d'éther dans le réfrigérant.

Lorsque l'addition de l'ester est terminée, l'agitation est maintenue pendant 1 heure, puis l'hydrure double en excès est détruit en ajoutant très lentement de l'eau et 300 cm³ d'acide chlorhydrique 3 N par l'ampoule à introduction. Ensuite, 200 cm³ d'eau sont ajoutés assez rapidement et l'agitation est maintenue pendant 30 minutes.

Un solide blanc pulvérulent se rassemble à la surface supérieure de la couche aqueuse. C'est du glycol. Il est séparé par filtration. La couche éthérée qui contient du glycol est séparée, lavée, séchée sur sulfate de sodium. L'éther est distillé. Le glycol est recristallisé dans 4 volu-

mes de benzène. On recueille 22,2 g de dodécane glycol soit un rendement de 94 p. 100 par rapport au dodécane dioate d'éthyle. F = 79° C.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 71,28 ; H, 12,87. — Tr. : C, 71,45 ; H, 12,85.

Le glycol peut aussi être purifié par distillation sous vide.

Préparation du dibromo-1-12 dodécane. — Le dibromo-1-12 dodécane a été préparé par P. Chuit ([30]) à partir du magnésien du dibromo-1-10 décane. Nous avons utilisé une autre méthode employée pour la préparation du dibromo-1-10 décane par Carothers et Hill ([31]).

Dans 22,2 g de dodécaméthylène glycol fondu, on fait barboter un courant d'acide bromhydrique sec jusqu'à saturation. Le barbotage d'acide bromhydrique est maintenu pendant 4 heures tandis que l'on chauffe à 150°-160°. Le dibromure formé est dissous dans 4 volumes de benzène, lavé à l'eau et séché sur sulfate de sodium. Le benzène est distillé sous 18 mm de mercure puis le dibromo 1-12 dodécane distille à 135° sous 0,2 mm. On recueille 30,6 g de produit soit un rendement de 85 p. 100. F = 39°, Lespiau (F = 38°5-39°).

Préparation du phtalimido-12 iodo-1 dodécane. — Nous appliquons la technique de Muller et Krauss.

Dans un ballon immergé dans l'huile jusqu'au col, 6,7 g de phtalimide de potassium sont chauffés à 155°-165° pendant 4 heures sous reflux avec 47,4 g de 1-12-dibromododécane. Puis, dans le ballon refroidi le mélange réactionnel est dissous dans 80 cm³ de benzène et 40 cm³ d'eau. La couche organique est lavée à l'eau, et le benzène est distillé. Par distillation du résidu sous 0,2 mm, les trois quarts du dibromo-1-12 dodécane qui n'ont pas réagi sont récupérés. Le phtalimido-12 bromo-1 dodécane est dissous dans 5 volumes de ligroïne. La ligroïne est distillée sous vide et le produit recristallisé dans 5 volumes d'alcool. On obtient 9,7 g de produit. Soit un rendement de 68 p. 100 par rapport au phtalimide de potassium. F = 64°-65° (bloc Maquenne). F = 63°5-64° (Muller et Krauss).

La substitution du brome à l'iode est effectuée par de l'iodure de sodium en solution dans l'alcool éthylique.

5 g de phtalimido-12 bromo-1 dodécane et 10 g d'iodure de sodium sont chauffés au reflux pendant 12 heures.

L'alcool est entraîné à la vapeur. Le phtalimido-12 iodo-1 dodécane est dissous dans 50 cm³ d'éther et la solution éthérée est lavée à l'eau. L'éther est distillé et le phtalimido-12 iodo-1 dodécane est recristallisé dans 5 volumes d'alcool.

([30]) P. Chuit, *Helv. Chim. Acta*, 1926, **9**, 268.
([31]) W. H. Carothers et J. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 5279.

On recueille 5,3 g de produit soit un rendement de 95 p. 100 par rapport au phtalimido-12 bromo-1 dodécane. F = 68° (bloc Maquenne), F = 68°-68°5 (Muller et Krauss).

Préparation de l'acide amino-13 tridécanoïque. — 5 g de phtalimido-12 iodo-1 dodécane sont chauffés au reflux avec 60 cm³ d'alcool éthylique, 22 cm³ d'eau et 21,8 g de KCN pendant 3 heures. Puis l'alcool est entraîné à la vapeur et après refroidissement le mélange est neutralisé par de l'acide chlorhydrique 2 N.

Le nitrile se présente sous forme d'une huile qui cristallise facilement. Il est purifié par dissolution dans de la soude 2 N et reprécipité par de l'acide chlorhydrique 2 N.

On obtient 3,15 g de nitrile soit un rendement de 82 p. 100 par rapport au phtalimido-12 iodo-1 dodécane.

Le nitrile est alors hydrolysé. Il est chauffé à 170°-180° avec dix fois son poids d'acide chlorhydrique concentré en tube scellé pendant 6 heures.

Après la réaction, le contenu du tube est dissous dans de l'eau chaude. La solution filtrée est évaporée à sec sous vide. Le résidu contient un mélange de chlorhydrate de l'amino-acide, de chlorure d'ammonium et d'acide phtalique.

L'acide O-phtalique est séparé par dissolution dans l'acétone à froid. Le résidu est recristallisé dans de l'acide chlorhydrique 2 N et décoloré au noir végétal. Le chlorhydrate est purifié par redissolution dans l'alcool à chaud et précipitation à l'éther.

L'amino-acide est précipité par addition de soude N jusqu'à pH = 7-8 dans la solution du chlorhydrate de l'amino-13 tridécanoïque dans l'eau. L'amino-acide est recristallisé dans 500 volumes d'eau. F = 178° (bloc Maquenne), F = 177° (Muller et Krauss).

Nous n'avons pas obtenu le rendement de 63,2 p. 100 en chlorhydrate d'acide amino-13 tridécanoïque à partir du phtalimido-12 iodo-1 dodécane indiqué par Muller. Le rendement en acide amino-13 tridécanoïque est de 35 à 36 p. 100 par rapport au 1-12-dibromododécane.

Préparation de l'acide amino-22 béhénique. — L'acide amino-22 béhénique a été préparé par B. Flaschentrager ([32]) à partir de la cire du Japon. Nous l'avons préparé avec J. Cohen à partir de l'acide phellonique ([33]).

L'acide phellonique ou acide hydroxy-22 béhénique a été transformé en acide bromo-22 béhénique suivant la réaction :

$$CH_2OH(CH_2)_{20}CO_2H + BrH \rightarrow H_2O + Br(CH_2)_{21}CO_2H.$$

([32]) B. Flaschentrager, *Z. f. Physiol. Chem.*, 1930, **192**, 257.
([33]) G. Champetier, G. Dupont, J. Cohen et J. P. Pied, *C. R.*, **245**, 1542-1544.

Puis l'amino-acide a été obtenu par action de l'ammoniac sur l'acide bromo-22 béhénique :

$$Br(CH_2)_{21}CO_2H + 2NH_3 \rightarrow BrNH_4 + NH_2(CH_2)_{21}CO_2H.$$

Bromhydratation. — 15 g d'acide phellonique demi-brut fondant à 93° (bloc Maquenne) sont dissous dans 600 cm³ d'une solution acétique saturée d'acide bromhydrique.

Dans le mélange réactionnel, soumis à une bonne agitation, on fait barboter un courant d'acide bromhydrique sec pendant 10 heures. L'acide bromhydrique était préparé en faisant couler goutte à goutte 500 g de brome dans de la tétraline chauffée au bain-marie.

Le bromo-acide précipite. Il est séparé par filtration, lavé à l'eau et recristallisé dans l'éther de pétrole. On obtient 16,4 g d'acide bromo-béhénique soit un rendement de 94 p. 100 par rapport à l'acide phellonique.

La solution acétique d'acide bromhydrique peut être utilisée pour des essais ultérieurs.

Le bromo-acide est difficile à purifier. Celui-ci a été utilisé pour l'amination. F = 77° (bloc Maquenne). Il correspondait à l'analyse suivante :

Anal. : Calc. p. 100 : C, 63; H, 10,26; Br, 19,09. — Tr. : C, 63,95; H, 10,56; Br, 17,85.

Amination. — L'amination est effectuée dans un flacon à réaction en verre épais : 2,5 g d'acide bromo-22 béhénique sont dissous dans un mélange de 50 cm³ d'alcool butylique, 50 cm³ d'alcool méthylique et 5 cm³ d'eau. Dans la solution refroidie à — 40° on fait barboter un courant d'ammoniac jusqu'à ce qu'il s'en condense 2,5 g. Le flacon est hermétiquement bouché et chauffé pendant 24 heures à 80°-90°. L'amino-acide précipite à froid. Il est séparé par filtration, lavé à l'eau et recristallisé dans 10 volumes de diméthyl formamide.

On recueille 1,9 g d'amino-acide pur soit un rendement de 85 p. 100 par rapport à l'acide phellonique brut de départ. F = 145° (bloc Maquenne). F = 167° (Flaschentrager).

Le produit de Flaschentrager préparé à partir de la cire du Japon n'est certainement pas l'acide amino-22 béhénique pur. Il nous semble d'ailleurs impossible qu'il ait un point de fusion aussi élevé étant donné que celui de l'acide amino-13 tridécanoïque est de 178° :

Anal. : Calc. p. 100 : C, 74,36; H, 12 67; N, 3 94. — Tr. : C, 74 46; H, 12,37; N, 3,74.

Préparation de l'acide amino-10 undécanoïque. — L'ammoniac d'après Flaschentrager ([34]) et R. Aelion ([35]) réagit difficilement sur l'acide bromo-10 undécanoïque pour donner l'acide amino-10 undécanoïque :

$$CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_8CO_2H + NH_3 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_8CO_2H + HBr.$$

Flaschentrager indique notamment que cette réaction, plus difficile à réaliser que celle de l'acide bromo-11 undécanoïque sur l'ammoniaque ne s'effectue qu'en chauffant à 70° dans un autoclave l'acide bromo-10 undécanoïque avec de l'ammoniac liquide.

Nous avons réussi cependant à préparer ce dernier amino acide en maintenant, pendant 6 jours sous une bonne agitation, une solution de l'acide bromo-10 undécanoïque dans de l'ammoniaque concentrée.

La préparation de l'acide bromo-10 undécanoïque à partir de l'acide undécylénique est très délicate. De nombreux auteurs l'ont étudié J. S Smith ([36]), Yoshiyoki Urushibara et Matsuji Takebayashi ([37]) et R. Aelion ([35]).

Pour obtenir l'acide bromo-10 undécanoïque, et non le 11 undécanoïque, il est nécessaire de prendre quatre précautions :

1° l'acide bromhydrique doit être très pur. L'acide bromhydrique était préparé en faisant tomber goutte à goutte du brome dans de la tétraline chauffée au bain-marie. L'acide est lavé dans deux barboteurs à tétraline et séché sur une colonne à bromure de calcium et sur une colonne à anhydride phosphorique. L'air de l'appareil doit être chassé par un courant d'azote ;

2° l'heptane que nous avons choisi comme solvant doit être distillé et séché ;

3° l'acide undécylénique distillé et recristallisé. F = 24° ;

4° 2 p. 100 de diphényl amine étaient ajoutés à la solution de l'acide undécylénique dans l'heptane. L'acide bromo-10 undécanoïque brut ainsi préparé est purifié par recristallisation fractionnée. F = 35°.

La technique de l'amination est la suivante :

10 g de l'acide bromo-10 undécanoïque sont dissous dans 50 g d'une solution ammoniacale à 30 p. 100. Le mélange est soumis à une bonne agitation pendant 6 jours. 200 cm³ d'acétone sont ajoutés à la solution pour précipiter l'acide amino-10 undécanoïque. L'amino-acide est filtré et recristallisé dans 80 cm³ d'eau. On recueille 6,5 g de produit soit un

---

([34]) B. Flaschentrager et F. Halle, *Z. f. Physiol. Chem.*, 1926, **159**, 2861.

([35]) R. Aelion, *Thèse Paris*, 1948, p. 7.

([36]) J. S. Smith, *Chem. and Ind.* (Londres), 1937, **56**, 833.

([37]) Yoshiyoki, Urushibara et Matsuji Takebayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1938, 13, 33 et 1938, **13**, 574.

rendement de 85 p. 100 par rapport à l'acide bromo-10 undécanoïque. F = 187° (bloc Maquenne). F = 185°-186° (Aelion).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 65,67 ; H, 11,51 ; N, 6,96. — Tr. : C, 65,59 ; H, 11,59 ; N, 6,59.

Dans un autoclave chauffé à 50° la réaction est beaucoup plus rapide et pratiquement terminée en 12 heures.

III. — Technique de préparation des ω-amino-acides-N-substitués.

Les amines primaires réagissent facilement sur l'acide bromo-11 undécanoïque pour donner les acides amino-11 undécanoïque-N-substitués correspondants. La réaction de la monométhylamine sur l'acide bromo-11 undécanoïque a été étudiée par B. Flaschentrager, F. Halle et T. Hosoda ([38]), R. Aelion ([36]).

Ces auteurs ont chauffé sous pression de 3 à 4 kg par centimètre carré une solution alcoolique de méthyl amine et d'acide bromo-11 undécanoïque.

Nous avons observé la facile substitution du brome de l'acide bromo-11 undécanoïque par de l'ammoniaque ou par une amine primaire. La réaction est d'ailleurs plus aisée avec les amines primaires aliphatiques qu'avec l'ammoniaque. Dans le cas de la monométhylamine et de la monoéthylamine, la réaction de substitution se fait à la température ordinaire en solution aqueuse. Pour éviter la formation d'amino-acide secondaire, on fait toujours réagir 3 ou 4 molécules d'amine pour 1 molécule de bromo-acide.

G. Champetier et M. Lavalou ont préparé de même les acides N-propyl, N-isopropyl, N-butyl et N-allyl, amino-11 undécanoïque ainsi que d'autres amino-acides N-substitués ([39]).

a) **N-méthylation de l'acide bromo-11 undécanoïque.** — 10 g d'acide bromo 11 undécanoïque recristallisé dans l'éther de pétrole. F = 49°5 sont dissous dans 25 cm³ d'une solution de monométhylamine à 33 p. 100. Le mélange est agité pendant 5 jours. L'amino-acide est précipité par addition de 200 cm³ d'acétone. Le produit de la réaction est refroidi à la glacière, filtré et lavé à l'acétone. L'amino-acide est recristallisé dans 60 cm³ d'eau. On recueille 6,5 g de produit soit un rendement de 80 p. 100 par rapport à l'acide bromo-11 undécanoïque. F = 137° (bloc Maquenne). F = 134°-136° (Aelion).

([38]) B. Flaschentrager, F. Halle et T. Hosoda, *Z. f. Physiol. Chem.*, 1930, **192**, 245.

([39]) G. Champetier, M. Lavalou et J.-P. Pied, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 708.

Le rendement et la vitesse de la réaction sont augmentés en chauffant ce mélange réactionnel au bain-marie. La réaction est pratiquement terminée en 12 heures.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 66,92 ; H, 11,70 ; N, 6,50. — Tr. : C, 66,85 ; H, 11,71 ; N, 7,10.

b) **N-Éthylation de l'acide bromo-11 undécanoïque.** — La N-éthylation se réalise suivant le même mode opératoire que la N-méthylation.

$$C_2H_5NH_2 + Br(CH_2)_{10}CO_2H \rightarrow C_2H_5NH(CH_2)_{10}CO_2H + HBr.$$

F = 118°. Le rendement de la réaction est de 80 p. 100 environ.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 68,24 ; H, 11,79 ; N, 6,11. — Tr. : C, 68,37 ; H, 11,77 ; N, 5,88.

c) **Préparation de l'acide (N-pipérazino)-11 undécanoïque :**

$$NH(CH_2)_4NH + Br(CH_2)_{10}CO_2H \rightarrow HBr + NH(CH_2)_4N(CH_2)_{10}CO_2H.$$

Dans 500 cm³ d'eau sont dissous 90 g de pipérazine hydratée et 25 g d'acide bromo-11 undécanoïque. Le mélange est chauffé au bain-marie et agité pendant 24 heures. L'amino-acide précipite à froid. Il est filtré et recristallisé dans 500 cm³ d'eau. On recueille 20 g de produit soit un rendement de 79 p. 100 par rapport à l'acide bromo-11 undécanoïque. F = 178° (bloc Maquenne).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 66,66 ; H, 11,11 ; N, 10,37. — Tr. : C, 66,55 ; H, 10,93 ; N, 10,20.

IV. — Propriétés des monomères.

1° **Points de fusion.** — Nous indiquons dans le tableau I les points de fusion des ω-aminō-acides connus.

Le point de fusion de l'acide amino-22 béhénique est beaucoup plus faible que celui des autres amino-acides que nous avons préparés. Il se polycondense aussi beaucoup plus difficilement et les degrés de polymérisation de ses polymères sont plus petits pour une même durée de polycondensation.

Ce produit se rapproche beaucoup plus des paraffines. G. Champetier a remarqué que lorsque le nombre d'atomes de carbone entre les groupes amides est égal ou supérieur à 15, le point de fusion du polyamide est de 135°, c'est-à-dire voisin de celui du polyéthylène non ramifié.

TABLEAU I

Points de fusion des ω-amino-acides.

Acide amino-6 caproïque	200°-201°
Acide amino-7 œnanthylique	195°
Acide amino-8 caprylique	194°
Acide amino-9 pélargonique	188°
Acide amino-10 caprique	187°-188°
Acide amino-11 undécanoïque	187°
Acide amino-12 dodécanoïque	183°
Acide amino-13 tridécanoïque	178°
Acide amino-22 béhénique	145°

2° **Spectre d'absorption infra-rouge.** — Le spectre de l'acide amino-10 undécanoïque est légèrement différent de celui de l'acide amino-11 undécanoïque.

En effet, comme Despas ([40]) ([41]) l'a montré, la bande d'absorption du groupement NH_3^+ de sel d'amine ou de Zwitterion portée par un carbone primaire se situe à 4,7 μ tandis qu'elle est nettement déplacée vers 4,5 μ lorsque le groupement NH_3^+ est porté par un carbone secondaire. Les spectres des amino-acides N-substitués ont été très minutieusement dépouillés et interprétés par M. Lavalou ([42]).

Les spectres des amino-acides de l'acide amino-7 heptanoïque et de l'acide amino-13 tridécanoïque sont identiques.

Celui de l'acide amino-22 béhénique est assez différent.

L'amino-acide à l'état solide ne se trouve pas sous forme ionisée, et au lieu d'observer dans son spectre des bandes $— COO^-$ et NH_3^+, on observe des bandes $— NH_2$ et $— CO_2H$.

([40]) J. DESPAS, *Thèse Paris*. 1955, p. 20.

([41]) J. DESPAS, J. KHALADJI et R. VERGOZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **20**, 1105.

([42]) M. LAVALOU, *Thèse Paris*, 1958, p. 36.

CHAPITRE III

Polycondensation.

1. **Théorie de la polycondensation.** — Les amino-acides dont le nombre de CH_2 est inférieur ou égal à 5, chauffés au-dessus de leur point de fusion se polycondensent avec élimination d'eau, suivant l'équation :

$$x\mathrm{NH_2(CH_2)}_n\mathrm{CO_2H} \rightarrow \mathrm{H[NH(CH_2)}^n\mathrm{CO]}_x\mathrm{— OH} + (x - 1)\mathrm{H_2O}.$$

Les réactions de polycondensation se développent par une suite de réactions équilibrées soit entre deux molécules monomères, soit entre une molécule monomère et une chaîne déjà formée, soit encore entre deux chaînes suivant le schéma :

$$\mathrm{M}i + \mathrm{M}j \rightarrow \mathrm{M}_{i+j}$$

où i et j peuvent varier de l'unité à de très grande valeurs.

Les amino-acides que nous avons préparés étant bi-fonctionnels, leur polycondensation engendre des macromolécules linéaires.

Si N_0 est le nombre de groupes fonctionnels initiaux et N le nombre de groupes fonctionnels n'ayant pas réagi à l'instant t, on définit le degré d'avancement de la réaction par l'expression :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}. \qquad (a)_3$$

Le degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{DPn}$ est le rapport du nombre total de motifs monomères N_0 au nombre total N de macromolécules.

$$\overline{DPn} = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 - p}. \qquad (b)$$

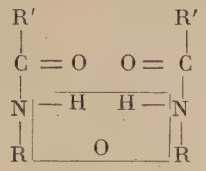
L'interprétation des résultats de la polyamidification des amino-acides N-substitués ioniques montre que cette réaction est du troisième ordre.

Dans le cas des ω-amino-acides ni l'hypothèse d'une réaction du deuxième ordre ni celle d'une réaction du troisième ordre ne permettent une interprétation directe.

Au cours de la polycondensation, d'autres réactions chimiques peuvent se produire.

Il peut y avoir désamination, décarboxylation et même des réactions

de pontages entre les chaînes des polyamides avec départ d'une molécule d'eau comme l'ont envisagé Korshak et Rafikov ([43]).



2. **Technique de la polycondensation.** — Le monomère tamisé est placé dans un tube chauffé par un bain d'huile de vaseline ou mieux de silicone contenu dans une jaquette thermostatée par un reflux de benzoate d'éthyle pour obtenir des températures de 212° ± 1°, ou

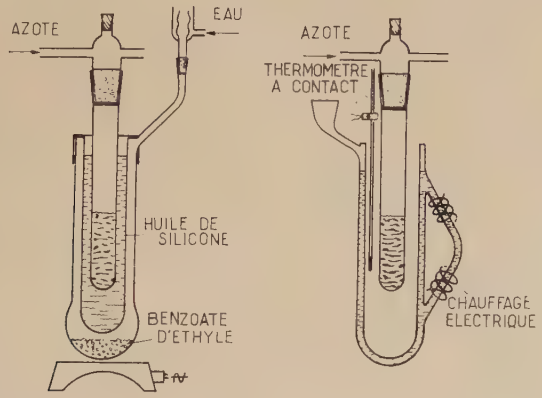


Fig. 4. — Jaquettes thermostatées de polycondensation.

maintenu à température constante par un thermomètre à contact relié à un relai qui coupe ou établit le courant d'alimentation d'une résistance électrique chauffante. Le tube à polycondenser est purgé de l'air atmosphérique par trois mises sous vide et balayages d'azote successifs (fig. 4).

Pendant toute la durée de la polycondensation, un courant d'azote est maintenu dans le tube.

3. **Cinétique de la polycondensation.** — 1° **Principe et critique de la méthode thermogravimétrique.** — La thermobalance de P. Chevenard à enregistrement graphique permet de mesurer à chaque instant la perte

([43]) V. V. Korshak et Rafikov, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1947, **56**, 597.

de poids du milieu réactionnel formé par l'amino-acide et de déduire le degré de polymérisation moyen en nombre des polyamides obtenus.

Si ΔM_t est la perte de poids mesurée à l'instant t,

m le poids du monomère contenu dans le creuset.

M et M' les masses moléculaires de l'amino-acide et de l'eau, le degré d'avancement de la réaction s'exprime par l'équation :

$$p = \frac{M}{M'} \times \frac{\Delta M_t}{m}. \qquad (c)_3$$

On en déduit le degré de polymérisation par l'égalité $(b)_3$.

Cette méthode a été décrite et utilisée par de nombreux expérimentateurs [40] [42] [44].

La méthode thermogravimétrique n'est intéressante pour étudier la cinétique de la polycondensation, qui si le polymère n'a encore qu'un faible degré de polymérisation.

En effet :

$$d(\overline{DPn}) = \left(\frac{1}{1-p}\right)^2 dp \qquad (d)_3$$

$$d(\overline{DPn}) = (\overline{DPn})^2 dp \qquad (e)_3$$

$$dp = \frac{M}{M' \times m} \times d(\Delta m_t). \qquad (f)_3$$

L'erreur absolue sur $\overline{DPn}$ croît proportionnellement au carré du degré de polymérisation. Il en résulte des erreurs considérables pour les poids moléculaires élevés. Cette méthode ne peut être utilisée valablement pour des DP supérieurs à 25.

D'autres erreurs peuvent aussi fausser nos résultats.

Les monomères sont chauffés à plus de 200° dans une atmosphère qui contient toujours un peu d'oxygène qui oxyde superficiellement le polymère.

Il est nécessaire dans le cas de certains amino-acides N-substitués de faire des corrections de sublimation. Néanmoins les résultats ne sont pas très comparables à ceux obtenus par d'autres méthodes [42].

Nous avons étudié à la thermobalance la polycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque pour nous fixer les limites de temps et de température entre lesquelles la dégradation reste faible.

En polycondensant à 210°, l'oxydation est négligeable et la perte d'eau n'est pratiquement plus mesurable après 10 heures.

2° **Résultats expérimentaux.** — Nous avons étudié la cinétique de la polyamidification de l'acide amino-11 undécanoïque, de l'acide N-méthyl et N-éthyl amino-11 undécanoïque, de l'acide (N-pipérazino)-11 undécanoïque et de l'acide amino-22 béhénique.

([44]) J. Kaladji, *Thèse Paris*, 1955, p. 63.

Ce dernier amino-acide se sublime trop facilement dans le four de la thermobalance et nous n'avons pas pu obtenir de résultats intéressants même en faisant des corrections de sublimation.

Pour les autres amino-acides, les résultats sont rassemblés dans le tableau III*a*.

Ces résultats nous indiquent que la polycondensation des amino-acides à fonction amine primaire est plus rapide que celle des amino-acides N-substitués. L'acide amino-11 undécanoïque N-éthylé se polyamidifie plus lentement que le N-méthylé.

Tous ces résultats ont été contrôlés par la méthode plus précise de la détermination du degré de polymérisation par dosage des groupements terminaux ([42]).

La méthode thermogravimétrique nous a permis incidemment de montrer l'existence d'un hydrate de l'acide (N-pipérazino)-11 undécanoïque ([40]).

La détermination du degré de polymérisation au moyen de la thermobalance est moins précise que celle utilisant la méthode de dosage des groupements terminaux. Elle permet cependant d'évaluer grossièrement la cinétique de la polycondensation.

4. **Dosage des groupements terminaux.** — Les groupements terminaux des polyamides sont facilement dosables par les méthodes de l'analyse chimique.

Il est possible de doser les groupes NH_2 par potentiométrie, acidimétrie et conductimétrie.

La méthode conductimétrique de Waltz ([45]) est la plus sensible et la plus rapide. La cellule conductimétrique plonge dans la solution du polymère dans un mélange de phénol et de 25 p. 100 d'alcool. Le phénol est distillé sur carbonate de potassium.

La résistance de la cellule est déterminée après chaque addition d'acide dans la solution et la courbe de la conductibilité de la solution est tracée en fonction de la quantité d'acide ajoutée.

La conductibilité d'une solution variant linéairement en fonction de la concentration des ions, la disparition des ions $R.CO_2^-$ et l'apparition des ions H^+ se traduisent par une variation de la pente de la droite $1/R = f$ (cm^3 de HCl).

Le point équivalent est déterminé par l'abscisse du point d'intersection des deux droites et le degré de polymérisation aisément calculé par la formule :

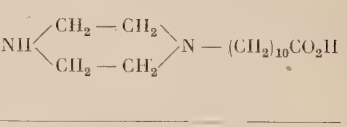
$$\overline{DP_n} = \frac{1\,000\,m}{\varphi \times tM} \qquad (g)_3$$

([45]) J. E. Waltz, *Anal. Chem.*, 1947, **7**, 448-450.

TABLEAU III*a*

Polycondensation à 213° ± 1°

(Degré d'avancement de la polycondensation en fonction du temps).

Temps de polycondensation à 213° ± 1°	Degré d'avancement de la réaction « *p* » pour			
	$NH_2(CH_2)_{10}CO_2H$	$NH(CH_3)-(CH_2)_{10}CO_2H$	$NH(C_2H_5)-(CH_2)_{10}CO_2H$	
10 minutes	0,50	0,14	0,08	0,25
20 minutes	0,70	0,45	0,20	0,56
30 minutes	0,80	0,625	0,28	0,68
1 heure	0,91	0,80	0,47	0,74
2 heures	0,96	0,90	0,74	0,81
3 heures	0,994		0,83	0,85
6 heures	1,00	0,97	0,89	0,88
9 heures	1,00			0,895
12 heures	1,00			0,906
15 heures	1,00	0,98		0,91
18 heures	1,00	1,00	1,03	

m étant le poids de polymère dissous, v le volume d'acide versé au point équivalent, t le titre de la solution et M la masse moléculaire du motif du polymère.

Les polyamides de la série des ω-amino-acides non substitués ont des solubilités différentes dans le mélange phénol-alcool. Le polyheptanamide est soluble dans 100 volumes du mélange à 90°. A température plus basse, il gonfle mais ne se dissout pas.

Les polyoctanamide, nonanamide, décanamide et undécanamide se dissolvent très facilement dans le mélange à 40°.

Les polydodécanamides et tridécanamides sont moins solubles dans le mélange phénol-alcool. Lorsque leur degré de polymérisation est voisin de 50, il faut pendant le dosage chauffer le mélange à 50°-60° pour éviter toute précipitation de polymère.

Les résultats des mesures des degrés de polymérisation montrent que la vitesse de polycondensation des amino-acides de cette série est pratiquement la même. Le $\overline{DPn}$ est de 100 au bout de 3 heures de polycondensation à 210°. Il est de 150 après 24 heures. Cependant, le cas de l'acide amino-22 béhénique est très différent. Son $\overline{DPn}$ est inférieur à 10 après 3 heures de polycondensation à 213°.

5. **Solubilité des polyamides.** — Tous les polyamides préparés ont les mêmes solvants. Seule la solubilité dans les solvants les plus usuels a permis d'établir le tableau III*b* (voir page 502).

Les polyamides N substitués sont solubles dans des solvants moins polaires que les phénols. Ils sont solubles dans l'eau et le dioxane à chaud. Le poly-N-éthyl amino-11 undécanamide est soluble dans l'éthanol à froid.

CHAPITRE IV

Étude dilatométrique.

Introduction. — La variation des grandeurs liées à l'enthalpie en fonction de la température permet de déterminer la température de transition des plastomères. Cette température en effet peut être mise en évidence par les variations de la chaleur spécifique, du volume spécifique. Les variations des propriétés viscoélastiques (module d'Young, module de torsion, amortissement mécanique), de la conductibilité thermique, des propriétés électriques et de l'indice de réfraction permettent aussi l'étude des phénomènes de transition.

Nous avons seulement recherché les variations du volume spécifique et du coefficient de dilatation en fonction de la température. Deux appareils nous ont permis de faire cette étude.

TABLEAU III*b*

Solvants des polyamides de formule $H[NH(CH_2)_nCO]_xOH$.

Nature du solvant	Nom	Pouvoir solvant
Dérivés halogénés.	Dichloréthane.	Non solvant.
	Chloroforme.	Non solvant.
	Trichloréthylène.	Non solvant.
	Tétrachlorure de carbone.	Non solvant.
	Bromotoluène.	Solvant à chaud.
Alcool.	Méthanol.	Non solvant.
	Éthanol.	Non solvant.
	Alcool benzylique.	Solvant à chaud.
Chlorhydrines du glycol.	Monochlorhydrine.	Solvant à chaud.
	Dichlorhydrine.	Solvant à chaud.
Amine aromatique	Aniline.	Faible solvant à chaud.
Amides.	Formamide.	Solvant à chaud.
	Acétamide.	Solvant à chaud.
Cétones.	Acétone.	Non solvant.
	Acétophénone.	Solvant à chaud.
Éthers.	Éther éthylique.	Non solvant.
	Dioxane.	Non solvant.
Acides.	Acide sulfurique.	Bon solvant.
	Acide formique.	Bon solvant.
	Acide acétique.	Solvant à chaud.
Acide halogéné.	Acide monochloracétique.	Bon solvant.
Esters.	Acétate d'éthyle.	Non solvant.
Phénols.	Phénol.	Bon solvant.
	Crésols ortho et para.	Bons solvants.
Acide phénol.	Acide salicylique.	Bon solvant.

1° Le dilatomètre de Bekkedahl ([46]).

2° La balance de densité. Nous avons utilisé à cet effet une thermobalance de Chevenard modifiée qui enregistre la poussée hydrostatique exercée sur un bloc de polymère par l'huile de silicone dans laquelle il est immergé.

([46]) N. BEKKEDAHL, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1934, **13**, 411.

1. **Étude de la dilatation par dilatométrie.** — *a*) **Description des dilatomètres.** — Les dilatomètres comportent un capillaire de pyrex de 50 à 60 cm de long et 5 à 8,2 mm² de section. Les capillaires sont calibrés par la méthode de la colonne de mercure et leur section est mesurée ainsi à 1 p. 10) près. Les capillaires sont gradués en millimètres. A l'une de leurs extrémités est soudé un rodage RN1, à l'autre un tube de pyrex de 1,5 à 2 cm de diamètre et de 10 cm de long environ.

Le polymère, séché en dessiccateur sous vide, en présence d'anhydride phosphorique, est introduit dans ce tube lavé au mélange sulfochromique.

Puis le polymère est tassé par un tube de pyrex à fond plat introduit dans le tube du dilatomètre.

Enfin les tubes sont soudés au chalumeau à 7 ou 8 cm du polymère (voir fig 5).

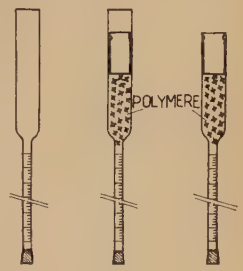


Fig. 5. — Phases de préparation des dilatomètres.

Ce doigt de gant permet de sceller les dilatomètres sans altérer le polymère et de réduire au minimum le volume mort qui sera rempli par du mercure.

b) **Remplissage des dilatomètres.** — Le remplissage est effectué avec du mercure, fluide chimiquement inerte vis-à-vis du polymère. L'alcool éthylique peut être employé dans le cas des mesures à des températures inférieures à celle du point de fusion du mercure.

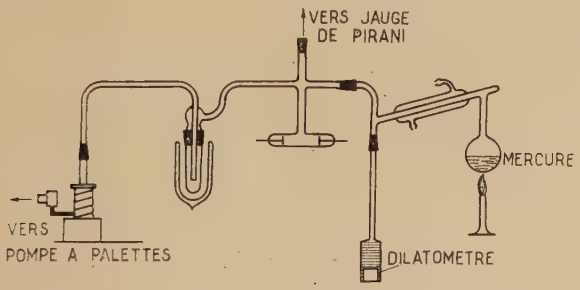


Fig. 6. — Appareil pour le remplissage des dilatomètres.

Le dilatomètre est fixé sur un appareil qui le dégaze pendant 2 jours sous une pression de 10^{-3} mm de mercure et qui permet ensuite de le remplir de mercure.

L'appareil de dégazage se compose d'une pompe à palettes, d'une

pompe à diffusion de vapeur de mercure et des appareils de mesure de vide (voyant à décharge et jauge de Pirani).

Pour remplir le dilatomètre, le mercure contenu dans un ballon est distillé et condensé dans un réfrigérant, puis il s'écoule directement dans le dilatomètre (fig. 6).

Le remplissage est correct, si le ménisque du dilatomètre ne se déplace pas de plus de 8 mm quand la pression dans l'appareil varie du vide le plus poussé à la pression ordinaire.

c) **Chauffage et refroidissement des dilatomètres.** — Les bulbes des dilatomètres sont plongés dans un bain d'huile de vaseline ou d'alcool contenu dans un bécher de 10 litres bien calorifugé.

L'huile de vaseline est utilisée pour les mesures de + 10° à 100°. L'alcool pour les mesures de — 30° à + 20°.

Dans le bain sont immergés (voir fig. 7) ;

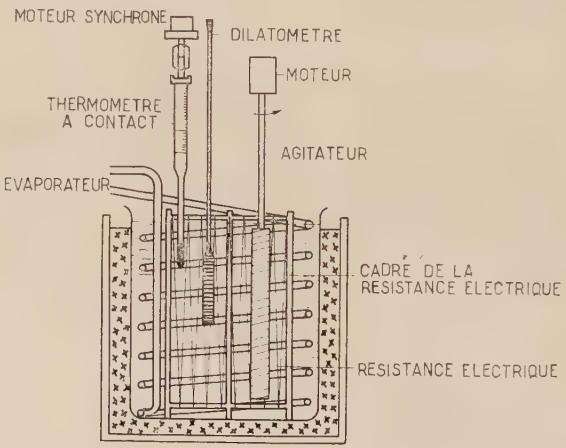


Fig. 7. — Appareil pour le chauffage ou le refroidissement des dilatomètres.

1° Un serpentin de cuivre qui est l'évaporateur d'un groupe frigorifique. C'est la source de frigories.

2° Une résistance électrique de nickel-chrome enroulée autour d'un cadre en verre. C'est la source de calories.

3° Un bon agitateur qui égalise la température du bain. Pour élever ou abaisser la température nous avons utilisé un montage électrique comprenant un thermomètre à contact, un relais électrique et la résistance en nickel-chrome déjà signalée. Nous avons employé un thermomètre à contact variable du type vertex tournant muni d'un aimant,

entraîné par un moteur synchrone. La vitesse du moteur est choisie en fonction de la vitesse d'élévation de la température que l'on désire réaliser. La vitesse de rotation d'un tour en 2 minutes correspond à une variation de la température de 1° en 5 minutes. La vitesse de rotation de 1 tour en 5 minutes correspond à une variation de la température de 1° en 12 min 30 sec.

Lorsque l'on veut refroidir le dilatomètre, le groupe frigorifique ne peut être employé directement car son inertie est très importante. Le groupe frigorifique refroidit le bain de plus de 1° en 5 minutes et la température est ajustée par chauffage à l'aide de la résistance de nickel-chrome.

C'est le thermomètre à contact dont le sens de rotation du moteur est inversé qui règle le programme de refroidissement. Pour que l'appareil fonctionne en thermostat, il suffit de régler la température du vertex à la valeur désirée.

2. **Résultats.** — A. Facteurs qui modifient la température de transition. — 1° L'histoire antérieure du polymère. — Aux températures inférieures à son point de transition, un polymère se contracte d'une manière continue jusqu'à un état d'équilibre qui est atteint d'autant plus lentement que sa température est plus éloignée de celle de transition.

Au contraire à une température supérieure au point de transition l'équilibre est atteint très rapidement.

Pour annuler toute l'histoire antérieure du polymère, les dilatomètres prêts à être utilisés sont maintenus 2 heures à une température de 20° supérieure à celle de transition du polymère.

Puis ils sont plongés dans le bain dont la température est élevée de 1° degré en 5 minutes. Avant de commencer le chauffage on attend 1 heure pour qu'ils aient pris la température du bain.

2° La vitesse de chauffage. — La température de transition varie avec la vitesse de chauffage ou de refroidissement. Pour le polytéréphtalate de glycol, elle est de 70° pour une vitesse de refroidissement de 1° en 2 minutes et de 68°5 pour une vitesse de refroidissement de 1 en 20 heures ([5]).

Lorsque l'on élève la température de 1° en 1 minute, le dilatomètre et son contenu ne sont pas en état d'équilibre avec le bain et le phénomène de transition n'est pas perceptible.

3° La cristallinité. — La cristallinité augmente la température de transition du polytéréphtalate d'éthylène glycol ([47]). Un polytéréphtalate amorphe a une température de transition voisine de 67°. Cette température est de 80° lorsque le polymère est bien cristallisé.

([47]) M. J. Kolb et E. I. Izard, *J. Appl. Phys.*, 1949, **20**, 564.

Les polyamides que nous avons préparés sont tous très cristallins. Les polymères fondus ont tous été solidifiés par refroidissement lent à l'air dont la température était voisine de 20°.

4° Le degré de polymérisation. — L'effet du degré de polymérisation sur la température de transition a été observé par Jenckel et Uberreiter ([48]). La température de transition du polyisobutylène croît avec le degré de polymérisation jusqu'à un poids moléculaire de 10^4. Puis, pour des poids moléculaires plus importants elle conserve la valeur de — 63°.

Nous avons vérifié dans le cas du polyundécanamide que le point de transition est de 46° lorsque le degré de polymérisation est supérieur à 150.

B. **Tracé d'une courbe du volume en fonction de la température.** — La température du bain est élevée de 1° en 5 minutes.

La température et la hauteur du mercure dans le capillaire sont relevées de degré en degré. La courbe du volume en fonction de la température tracée sur du papier millimétrique permet de déterminer la température de transition avec une précision de 1° à 2°.

La variation discontinue du coefficient de dilatation des nylons à la température de transition est faible par rapport à celle observée pour le polyéthylène et le buna par exemple.

Le tableau IV*a* indique quelques valeurs connues.

Tableau IV*a*

Coefficient de dilatation de quelques polymères à des températures légèrement supérieures et légèrement inférieures à la température de transition.

Polymère	Coefficient de dilatation α_1 au-dessus de T_2	Coefficient de dilatation α_2 au-dessous de T_2	T_2
Polyéthylène . . .	$17{,}1\text{-}10^{-4}$	$9{,}4\text{-}10^{-4}$	— 81°
Buna S_1	$12{,}0\text{-}10^{-4}$	$7{,}1\text{-}10^{-4}$	— 82°
Nylon 6/6. . . .	$4{,}9\text{-}10^{-4}$	$3{,}9\text{-}10^{-4}$	49°

([48]) E. Jenckel et K. Uberreiter, *Zeit. Physik. Chem.*, 1938, **A 182**, 361.

Pour mesurer avec une bonne précision la température de transition et le volume spécifique des polyamides, il est nécessaire que le rapport du volume du polymère au volume de mercure soit aussi petit que possible.

Dans nos expériences il est compris entre 1,5 et 2.

Lorsque l'accroissement du volume du mercure et du polymère entre 10° et 70° est plus grand que le volume du capillaire, on enlève une quantité de mercure déterminée par pesée avec précision.

3. **Calcul du volume spécifique et du coefficient de dilatation.** — Les dilatomètres décrits permettent de déterminer le volume spécifique et le coefficient de dilatation cubique des polymères :

$$\alpha = \frac{dV}{Vtp}. \qquad (1)$$

En effet, la dilatation apparente est égale à la somme des dilatations apparentes du mercure et du polymère :

$$S\frac{\Delta h}{\Delta T} = V_{Hg}(\alpha_{Hg} - \alpha_R) + V_p(\alpha_p - \alpha_R) \qquad (2)$$

$\frac{\Delta h}{\Delta T}$ est la variation du niveau du mercure par degré, mesurée sur la graduation du capillaire de section S.

V_{Hg} est le volume de mercure.

$\alpha_{Hg} - \alpha_R$ est la différence des coefficients de dilatation cubique du mercure et du pyrex :

$$\alpha_{Hg} - \alpha_R = 1{,}7 \cdot 10^{-4}/^\circ\,C.$$

V_p et α_p sont le volume et le coefficient de dilatation du polymère. De l'équation (2) on déduit :

$$\alpha_p = \alpha_R + \frac{S}{V_p}\frac{\Delta h}{\Delta T} - \frac{V_{Hg}}{V_p}(\alpha_{Hg} - \alpha_R) \qquad (3)$$

et :

$$V_{sp} \times m = \frac{S\Delta h}{\Delta T}\frac{1}{\alpha_p - \alpha_R} - V_{Hg}\left(\frac{\alpha_{Hg} - \alpha_R}{\alpha_p - \alpha_R}\right).$$

m est le poids de polymère dans le dilatomètre.

V_{sp} est le volume spécifique du polymère.

V_{Hg} est calculé à partir du poids de mercure introduit dans le dilatomètre. La détermination de V_p est faite à partir de la densité du polymère mesurée à 30°.

Kovacks ([49]) a calculé l'erreur sur le coefficient de dilatation et le volume spécifique. Elle est de 4 p. 100 environ.

([49]) A. J. Kovacks, *Thèse Paris*, 1953, p. 18.

Bekkedahl a employé une autre méthode de calcul. A chaque température il déterminait la somme du volume du mercure et du polymère, puis connaissant le volume du mercure, calculé à partir de son poids, il en déduisait par différence le volume du polymère. Il calculait ensuite le volume spécifique et le coefficient de dilatation du polymère.

Nous avons employé indifféremment les deux méthodes de calcul.

Dans nos expériences nous avons déterminé le volume spécifique avec une précision de 2 à 3 p. 100 comme nous l'indique la comparaison des résultats de trois ou quatre expériences. Néanmoins, l'erreur sur les coefficients de dilatation cubique calculés de 5° en 5° est beaucoup plus grande car les erreurs relatives sur les faibles différences de volume et de température sont importantes. Pour avoir une précision de 5 p. 100 il faudrait calculer le coefficient de dilatation de 20° en 20°.

4. **Densité des polyamides.** — Les densités ont été déterminées par la méthode du tube à gradient de densité ([50]).

Cet appareil permet de déterminer avec une précision de 2 à 3.10^{-3} la densité de petits blocs de quelques décigrammes de polymères. Elle est beaucoup plus rapide et aussi précise que la méthode du flacon.

Dans le tableau IV*b* ci-dessous nous donnons les valeurs de la densité des polyamides que nous avons préparés.

TABLEAU IV*b*

Densité et indice de liaison hydrogène des polyamides.

Nom du polyamide	Indice de liaison hydrogène	Densité à 30°
Polyheptanamide	25	1,106
Polyoctanamide	22,2	1,075
Polynonanamide	20	1,066
Polydécanamide	18,2	1,051
Polyundécanamide	16,66	1,038
Polydodécanamide	15,38	1,029
Polytridécanamide	14,28	1,018
Polydocosanamide	8,68	$d < 1$
Polyméthyl-10 décanamide . .	9,09	$d < 1$
6/6	28,5	1,142
6/10	22,2	1,096

([50]) J. COSTE, *Thèse Paris*, 1955, p. 57.

La courbe de la densité en fonction de l'indice de liaison hydrogène est une droite. La densité est donc une fonction linéaire de l'indice de liaison hydrogène (voir fig. 8).

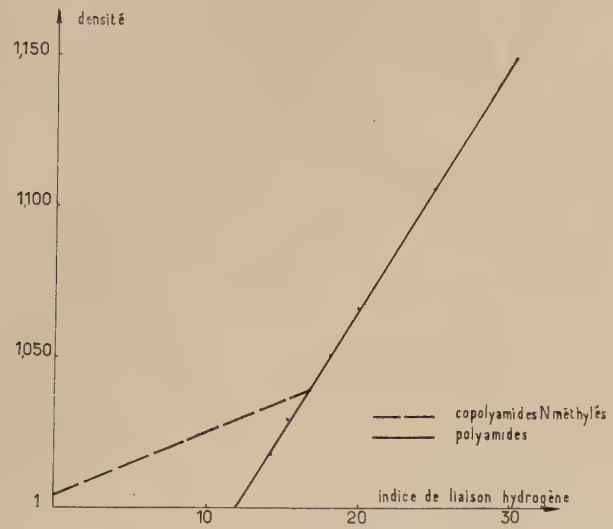


Fig. 8. — Densité des polyamides et copolyamides en fonction de l'indice de liaison hydrogène.

5. **Densité des copolyamides.** — Pour les copolymères du poly-undécanamide et du poly-N-méthyl undécanamide, les densités sont rassemblées dans le tableau IV*c*.

TABLEAU IV*c*

Densité de quelques copolyundécanamide N-méthylé.

Indice de liaison	Poly -N-méthylundécanamide / Polyundécanamide	Densité à 30°
0	1	1,005
4,16	0,75	1,015
8,33	0,50	1,020
10,3	0,38	1,023
16,66	0	1,038

La densité diminue quand le taux de polymère N-méthylé augmente. Nos résultats ne sont pas assez nombreux pour nous indiquer si la densité du copolyamide est proportionnelle au taux de polyundécanamide.

Ces résultats montrent que pour une même valeur de l'indice de liaison hydrogène la densité des copolyamides N-méthylés est plus grande que celle des polyamides.

En effet, la figure 8 montre que la densité du polyamide d'indice de liaison hydrogène nul est inférieure à 1. Celle du poly-N-méthyl undécanamide qui correspond au copolyamide d'indice de liaison hydrogène nul est de 1,038 à la température de 30°.

Dans le chapitre relatif aux températures de fusion des copolyamides, nous avons remarqué que les points de fusion des polyamides N-substitués et des polyamides non substitués correspondant à un indice de liaison hydrogène nul sont très différents. En effet, ceux des polymères N-substitués sont beaucoup plus bas que celui du polyéthylène,

Ces résultats sur les densités et les températures de fusion montrent que l'intervention des groupements *alcoyls* rend impossible la comparaison entre les propriétés des copolyamides N-substitués et celles des polyamides normaux.

6. **Volume spécifique, coefficient de dilatation et température de transition des polyamides.** — Le calcul du volume spécifique et du coefficient de dilatation des polyamides a été fait tous les 5° dans un intervalle de température de 5° à 70°.

Les valeurs obtenues dans le cas du polydécanamide sont rassemblées dans le tableau IV*d*.

Pour chacun des polyamides les courbes du volume spécifique en fonction de la température permettent de déterminer la température de transition avec une précision de 2° environ.

Dans le tableau IV*e* sont rassemblées les valeurs du coefficient de dilatation avant et après la transition, la température de transition et l'indice d'interaction hydrogène des polyamides.

Sur la courbe des températures de transition en fonction de l'indice d'interaction hydrogène (voir fig. 3), les points figurant les polyamides à nombre pair de CH_2 s'alignent assez bien.

Les points représentant les polyamides à nombre impair de CH_2 encadrent bien la droite qui joint les points représentatifs des polyamides à nombre pair de CH_2.

En conclusion nos résultats montrent que les polyamides que nous avons préparés par polycondensation d'ω-amino-acides ont des températures de fusion et de transition qui sont proportionnelles à leur indice d'interaction hydrogène.

Ces résultats sont conformes aux données théoriques que nous avons rappelées dans le chapitre premier et sont une application directe de la loi de G. Champetier et R. Aelion.

TABLEAU IV*d*

Volume spécifique et coefficient de dilatation du polydécanamide à différentes températures.

Température	Volume spécifique	$\alpha \times 10^4$
5°	0,9521	2,95
10°	0,9537	2,74
15°	0,9550	3,01
20°	0,9564	2,85
25°	0,9576	2,85
30°	0,9590	2,86
35°	0,9603	3,24
40°	0,9616	3,56
45°	0,9633	4,19
50°	0,9653	4,09
55°	0,9673	3,87
60°	0,9691	4,23

TABLEAU IV*e*

Température de transition et coefficients de dilatation de quelques polyamides

Nom des polyamides	I_H	T_2	T_f ° K/T_2 ° K	$\alpha \times 10^{+4}$ à 30°	$\alpha^1 10^{+4}$	$\alpha_2 10^{+4}$	$\alpha_2 \times T_2 \times 10^{+4}$
Polyheptanamide. .	25	62	0,66	2,4	3,5	4,2	252
Polyoctanamide . .	20	51	0,68	2,8	3,1	3,5	178
Polynonanamide . .	20	51	0,67	3,1	3,6	4,4	224
Polydécanamide . .	16,3	43	0,67	2,9	3,5	4,2	180
Polyundécanamide .	16,6	46	0,68	3,1	3,6	4,5	207
Polydodécanamide .	13,8	37	0,68	3,7	3,8	4,5	166
Polytridécanamide .	14,2	41	0,69	4,25	4,4	5,2	213

α est le coefficient de dilatation à 30°.
α_1 est le coefficient de dilatation avant la transition.
α_2 est le coefficient de dilatation après la transition.

Le rapport de la température de fusion à la température de transition exprimé en degré Kelvin est voisin de 0,7. Pour un indice d'interaction hydrogène nul la température de transition est voisine de — 20°. Cette température correspond à la température de transition du polyéthylène. Mais les valeurs données dans la littérature sont très différentes suivant les auteurs et la préparation du polymère. Nous ne connaissons que la valeur de la température de transition du polyéthylène basse pression de Zeigler dont la structure non ramifiée correspond assez bien à celle de nos polyamides.

Le tableau IV*e* montre aussi que les coefficients de dilatation augmentent lorsque l'indice d'interaction hydrogène diminue. Cependant les coefficients de dilatation ont presque tous la même valeur avant ou après la transition.

Spencer et Boyer ([51]) en s'inspirant des théories sur la fusion de Lennard, Jones et Devonshore ont montré que le produit $T_2 \times \alpha_2$ est égal à une constante dans une même classe de polymère.

Bien que la précision de nos mesures sur α_2 soit de 10 p. 100 et que la différence entre la température de transition du polyheptanamide et celle du polytridécanamide soit de 20°, les résultats prouvent que lorsque la température de transition croît le coefficient de dilatation diminue.

Le calcul de $\alpha_2 \times T_2$ montre aussi que nos résultats vérifient assez bien la loi de Spencer et Boyer.

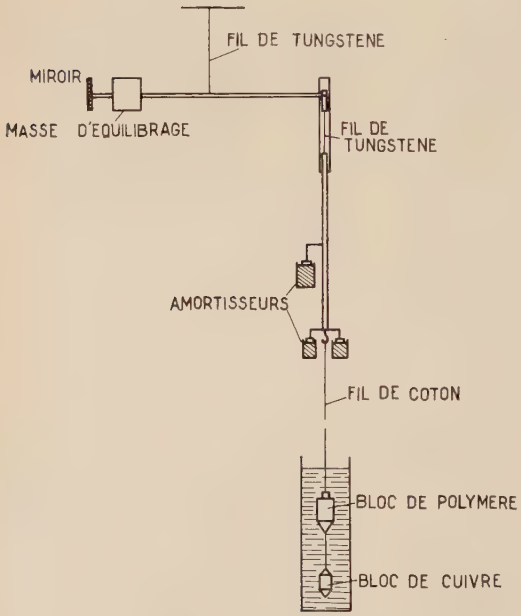


Fig. 9. — Balance de densité.

3° Balance de densité. — *a*) **Description de l'appareil.** — Pour enregistrer les variations de la poussée hydrostatique sur le bloc de polymère, nous avons utilisé une thermobalance de Chevenard.

([51]) R. S. Spencer et R. B. Boyer, *J. Appl. Phys.*, 1944, **15**, 398.

L'une des extrémités du fléau de la balance est munie d'un miroir. A l'autre extrémité sont suspendus au bout d'un fil, un bloc de polymère et un bloc de cuivre utilisé pour lester le polymère moins dense que l'huile de silicone de faible viscosité dans laquelle ils sont tous les deux immergés (voir fig. 9).

Cette huile est versée dans un récipient cylindrique de cuivre de 1 mm d'épaisseur, de 4 cm de diamètre et de 20 cm de haut. Ce cylindre est placé dans un bain d'huile de vaseline identique à celui dans lequel les dilatomètres étaient plongés.

Les variations de la poussée hydrostatique en fonction du temps ont été enregistrées photographiquement. L'enregistrement graphique plus précis peut être réalisé avec les nouveaux modèles de thermobalance. La température est enregistrée en fonction du temps au moyen d'un montage classique comprenant une sonde thermoélectrique à fil de platine, un pont de Weadstone, une pile étalon et un galvanomètre enregistreur.

Cet ensemble permet de mesurer les variations de la poussée en fonction de la température et d'en déduire le volume spécifique et le coefficient de dilatation du polymère à une température déterminée.

b) **Calcul du volume spécifique et du coefficient de dilatation.** — Si V_0 est le volume du polymère à 0°.

αp son coefficient de dilatation cubique,

αs le coefficient de dilatation cubique de l'huile de silicone, d_0 la densité de l'huile à 0°, t la température.

La poussée hydrostatique se calcule au moyen de l'expression :

$$P = \frac{V_0(1 + \alpha p t) \times d_0}{1 + \alpha s t}.$$

La poussée n'est pas une fonction linéaire de la température.

D'autre part comme :

$$\alpha s = 0{,}95\ 10^{-3}$$

et :

$$0{,}3 < \alpha p \times 10^{+4} < 0{,}5$$

le calcul de la dérivée de la poussée par rapport à la température montre que la poussée décroît lorsque la température augmente.

Après la transition, la poussée diminue moins rapidement qu'avant la transition car αp a augmenté.

Sur les diagrammes enregistrés photographiquement on mesure les variations de la pression hydrostatique de l'ensemble immergé La variation de la poussée exercée sur le bloc de cuivre qui sert à lester le polymère est déterminée par une expérience préalable où le bloc de cuivre seul est immergé.

Si V_0 et V_1 sont les volumes du polymère à t_0 et t_1 et d_0 et d_1 les densités à t_0 et t_1 :

$$\Delta P = V_1 d_1 - V_0 d_0$$

en posant :

$$d_1 = \frac{d_0}{1 + \alpha s \Delta t} \qquad \text{si} \qquad \Delta t = t_1 - t_0$$

on en déduit :

$$V_1 = \frac{V_0 d_0 + \Delta P}{d_0} (1 + \alpha S \Delta t).$$

Si V_{spl} est le volume spécifique à t et P_1 le poids de polymère :

$$V_{spl} = \frac{V_1}{P_1} \qquad \text{et} \qquad \alpha p_{t_1}^{t_0} = \frac{V_1 - V_0}{V_0 \Delta t}.$$

C. **Calcul d'erreur.** — Le calcul montre que l'erreur sur le volume spécifique est de l'ordre de 2 p. 100.

L'erreur sur le coefficient de dilatation est plus grande en effet :

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\Delta (V_1 - V_0)}{V_1 - V_0} + \frac{\Delta V_0}{V_0} + \frac{\Delta \Delta t}{\Delta t}.$$

Pour avoir une précision de 2 à 3 p. 100, il faut immerger un bloc de nylon de 10 g environ et calculer le coefficient de dilatation entre deux températures différentes d'au moins 20°.

Le terme le plus important $\frac{\Delta (V_1 - V_0)}{V_1 - V_0}$ est égal à environ deux centièmes si V_0 est mesuré à un millième près car $(V_1 - V_0)$ est voisin de 0,1 cm^3.

On peut donc obtenir des résultats aussi précis avec la balance de densité qu'avec les dilatomètres à condition de prendre les précautions indiquées.

D. **Résultats.** — Nous donnons à titre d'exemple les valeurs du volume spécifique du polydécanamide obtenues par cette méthode. Les résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par dilatométrie. L'écart est inférieur à 1 p. 100 sur le volume spécifique (voir tableau IV*g*).

La température de transition du polydécanamide déterminée par cette méthode est de $43° \pm 1°$.

7. **Dilatométrie des copolymères.** — Les volumes spécifiques et les coefficients de dilatation des copolyamides préparés par copolycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque et de l'acide N-méthyl amino-11 undécanoïque ont été déterminés par dilatométrie.

Le fluide de remplissage utilisé était le mercure, car l'alcool dissout les copolyamides.

Pour les copolymères dont la température de transition est voisine de — 10°, l'étude de leur dilatation a été faite de $-30° + 50°$.

Tableau IV*g*

Coefficient de dilatation et volume spécifique du polydécanamide.

Température	Volume spécifique	$\alpha \times 10^{+4}$
20°5	0,956	
23°85	0,958	3,07
27°2	0,959	3,07
30°55	0,960	3,57
33°9	0,961	3,50
37°25	0,962	3,06
40°65	0,963	3,05
43°95	0,964	3,05
47°30	0,966	4,57
50°65	0,967	4,56
54°	0,969	4,55
57°35	0,970	4,55
60°75	0,9715	4,04
64°1	0,973	5,04
67°45	0,975	5,04

Pour avoir une meilleure précision, il aurait fallu faire des mesures à des températures plus basses. Mais l'obtention de ces basses températures crée un problème difficile car le mercure ne peut être utilisé au-dessous de — 35°, son point de fusion étant de — 38°9. L'huile de silicone de faible viscosité ou l'éther de pétrole peuvent servir de fluide de remplissage.

D'autre part, le coefficient de dilatation des copolyamides augmente progressivement dans un intervalle de 20° environ au voisinage de la température de transition. La détermination de la température de transition est beaucoup moins précise que celle des polyamides, il est nécessaire d'affectuer les mesures dans un intervalle de température encadrant la température de transition d'au moins 50° à 60°.

Les résultats de température de transition et des coefficients de dilatation sont rassemblés dans le tableau IV*h*.

Tableau IV*h*

Température de transition et coefficient de dilatation des copolyamides.

N-méthyl undécanamide × 100 / Undécanamide	T_2	α_1	α_2	T_2 ° K/T_f ° K
100	— 12°	2,5-3	3,5	0,73
90	— 6°	3	3,8	
60	— 5°	2,5	3,7	
50	7°	3,5	4	0,7
35	12°	3,5	4,5	
25	34°			0,7
0	46°	3,6	4,5	0,68

La température de transition comme la température de fusion diminue brusquement quand on augmente le taux de N-méthyl undécanamide jusqu'à la proportion de 50 p. 100, puis la température de transition baisse beaucoup plus lentement jusqu'à celle du poly-N-méthyl undécanamide.

Les rapports de la température de transition et de la température de fusion exprimés en degré Kelvin sont voisins de 0,7.

Les températures de transition de ces copolyamides suivent donc la même loi que les températures de fusion. Il est donc impossible d'établir une loi qui relie leur température de transition à leur indice d'interaction hydrogène. Une étude effectuée avec des copolyamides dont les groupements méthyl seraient disposés régulièrement le long de la chaîne, et non statistiquement, donnerait sans doute des résultats différents, mais plus interprétables.

CHAPITRE V

Propriétés mécaniques.

1° **Introduction.** — Les propriétés mécaniques des hauts polymères sont liées à leur structure macromoléculaire.

La grande énergie de cohésion du nylon 6/6 est responsable de sa forte résistance à la rupture, de l'ordre de 60 kg/mm² : résistance égale à celle de certains aciers.

Pour mettre en évidence l'influence de la structure sur les propriétés mécaniques des polyamides et copolyamides, nous avons étudié en fonction de leur indice d'interaction hydrogène, leur résistance à la rupture, leur module d'Young par la méthode des petits cycles fixés et leur élasticité par la méthode des grands cycles.

2° **Technique expérimentale.** — *a*) **Filage.** — Les fils sont obtenus par extrusion du polymère chauffé 20° au-dessus de son point de fusion sous pression d'azote à travers un capillaire de 0,5 mm de diamètre environ. La filière est un tube de pyrex dont une extrémité a été étirée. Elle est chauffée au moyen d'un four électrique en laiton.

Le fil extrudé est refroidi à l'air. Il n'est pas refroidi par trempe dans un bain d'eau froide, car l'humidité peut diminuer la résistance à la rupture de 10 à 15 p. 100.

b) **Types d'essais.** — Les essais mécaniques ont été réalisés au moyen de la micromachine de traction de P. Chevenard.

P. Chevenard, G. Champetier et ses collaborateurs ([40]) ([42]) ([52]) l'ont utilisée pour étudier les propriétés mécaniques des fibres textiles, en particulier des polyamides.

Elle nous a permis de réaliser trois types d'essais :

1° Les diagrammes de la force en fonction de l'allongement.

2° Les diagrammes des petits cycles fixés qui permettent d'étudier les variations du module d'Young en fonction de la charge et d'en apprécier grossièrement la valeur.

3° Les diagrammes des grands cycles qui font apparaître le caractère élastique.

3° **Propriétés mécaniques des polyamides.** — Les propriétés mécaniques des polyamides dépendent d'un très grand nombre de facteurs qui rendent leur détermination très délicate et peu précise.

La charge à la rupture des polyamides du type Nylon augmente avec le degré de polymérisation et tend vers une limite atteinte pour un degré de polymérisation voisin de 50. Le $\overline{Dp}$ des polyamides dont nous indiquons les propriétés mécaniques, est supérieur à 100.

L'étirage à froid, la vitesse d'extrusion et de refroidissement après l'extrusion, le taux de cristallisation font aussi varier considérablement les propriétés mécaniques des Nylons ([53]) et ([54]).

Toutes les mesures ont été faites avec des fils préalablement étirés,

---

([52]) P. Chevenard et G. Champetier, *Bull. Soc. Chim.*, 1946, **13**, 464.
([53]) W. Carothers et R. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 1579.
([54]) *FIBERS FROM SYNTHETIC POLYMERS*, Elzevier, p. 369.

jusqu'à la rupture au moyen de la micromachine de traction. Pendant ce premier étirage, on observe sur le diagramme de traction une série de soubresauts qui sont dus à l'orientation des cristallites du polyamide parallèlement à l'axe de la fibre. Ce traitement permet aux interactions hydrogène de s'établir au maximum entre les chaînes des polyamides et d'augmenter considérablement leurs propriétés mécaniques ([52]).

La courbe de traction obtenue avec des fils étirés est continue. Les vitesses d'extrusion et de refroidissement des fils étaient identiques afin d'obtenir des résultats comparables.

D'autre part, les propriétés mécaniques dépendent aussi de la vitesse de la sollicitation. Tous les essais ont été réalisés avec une vitesse d'allongement de 6 mm par minute.

a) **Résistance à la rupture.** — Dans le tableau V*a*, nous avons groupé les résistances à la rupture des polyamides que nous avons préparés.

TABLEAU V*a*

Résistance à la rupture de quelques polyamides.

Nom	Résistance à la rupture en kg/mm²	Indice d'interaction hydrogène
Polyheptanamide . . .	55	25
Polyoctanamide . . .	60	20
Polynonanamide . . .	59	20
Polydécanamide . . .	45	16,3
Polyundécanamide . .	45	16,6
Polydodécanamide . .	40,3	13,8
Polytridécanamide . .	31	14,2

Les valeurs indiquées dans le tableau sont les moyennes de 5 ou 6 essais.

La mesure du diamètre des éprouvettes déterminée au moyen d'un oculaire micrométrique ne permet pas une précision supérieure à 10 p. 100. C'est d'ailleurs ce que l'on vérifie en multipliant les expériences.

Ce mode d'investigation n'est pas assez précis pour nous permettre d'affirmer qu'une loi relie la résistance à la rupture aux indices de liai-

son hydrogène des polyamides. Cependant la résistance à la rupture augmente avec l'indice d'interaction hydrogène.

Le polyheptanamide présente une anomalie : il cristallise très rapidement après son extrusion et son taux d'étirage à froid est moins élevé que celui des autres polyamides. Il en résulte un taux d'interaction hydrogène entre chaînes macromoléculaires plus faible, qui entraîne une diminution de la résistance à la rupture.

b) **Diagrammes des « petits cycles fixés ».** — La détermination du module d'Young par cette méthode n'est pas assez précise, mais l'étude des variations du module d'Young en fonction de la force de traction peut être faite, car elle est entreprise sur un même fil.

Nous avons vérifié pour chacun de nos polyamides que le module d'Young est proportionnel à la force de traction.

Dans le tableau V*b* nous avons noté les résultats obtenus avec un fil de polyoctanamide.

$\Delta f'/f'_0$ correspond à l'accroissement relatif du module d'Young.

TABLEAU V*b*

Accroissement relatif du module d'Young en fonction de la force de traction.

Numéro du cycle	F en kg/mm²	$\Delta f'/f'_0$
1	5,8	0,20
2	10,5	0,63
3	15,3	1,14
4	21,1	1,47
5	25,6	1,8
6	31,7	2,53
7	34,6	2,95
8	40,1	3,48
9	45,6	4,19

Nous avons cherché à comparer les pentes des courbes représentant l'accroissement relatif du module d'Young des fils de nos polyamides en fonction de la force de traction, mais, comme dans le cas de la charge à la rupture, ces produits ont des propriétés trop voisines pour que l'on puisse, par cette méthode expérimentale, les distinguer.

De ces essais nous concluons uniquement que l'accroissement relatif du module d'Young est proportionnel à la tension exercée aux extrémités des fils de polyamides étudiés. P. Chevenard et G. Champetier ont attribué cette élasticité des Nylons à l'ouverture réversible et temporaire des angles valenciels.

Résultats pour les copolyamides. — *a*) **Résistances à la rupture et taux d'allongement.** — R. Aelion ([55]) a étudié les propriétés mécaniques des copolyamides N-méthylés. M. Lavalou ([56]) a étendu cette étude au cas de nombreux copolyamides dont le taux de substitution sur l'azote est de 50 p. 100.

Dans ce travail nous ne donnons de résultats que pour les copolyamides N-éthylés. Les résistances à la rupture et les taux d'allongement des copolyamides N-éthylés préparés sont figurés dans le tableau Vc.

Tableau Vc

Résistance à la rupture et taux d'allongement de copolyamides N-éthylés.

	F/S kg/mm²	Taux d'allongement p. 100
Polyundécanamide	45	25
75 p. 100 polyundécanamide . . . . 25 p. 100 poly N-éthyl undécanamide. .	30-35	40
50 p. 100 polyundécanamide . . . 50 p. 100 poly N-éthyl undécanamide. .	22-23	110
25 p. 100 polyundécanamide . . . . 75 p. 100 poly N-éthyl undécanamide. .	2 à 5	920

Le poly-N-éthyl undécanamide est fluide à la température ordinaire. Nous n'avons pas pu le filer. Le bas point de fusion du copolyamide à 75 p. 100 de poly-N-éthyl undécanamide rend son filage beaucoup plus difficile. Comme dans le cas du point de fusion, la résistance à la rupture diminue à peu près proportionnellement avec le taux de substitution jusqu'au copolymère 50-50. Puis dans le cas du copolyamide à 75 p. 100 de monomère substitué, la charge diminue plus brusquement et l'allongement augmente considérablement.

([55]) R. Aelion, *Thèse Paris*, 1948, p. 47.
([56]) M. Lavalou, *Thèse Paris*, 1958, p. 120.

b) **Diagrammes des petits cycles fixés.** — L'accroissement relatif du module d'Young est proportionnel à la charge. Les valeurs de $\Delta f'/f'_0$ sont assez différents d'un copolymère à un autre pour permettre la comparaison des résultats réunis dans les tableaux V*d*, V*e* et V*f*.

Tableau V*d*

Copolyamide à 25 p. 100 de N-éthylation.

N° du cycle	f en kg/mm²	$\Delta f'/f'_0$
1	5,5	0,71
2	10	1
3	15,3	1,78
4	18,7	2,09
5	23,2	2,48

Tableau V*e*

Copolyamide à 50 p. 100 de N-éthylation.

N° du cycle	F en kg/mm²	$\Delta f'/f'_0$
1	2,4	1,2
2	4,5	2,6
3	6	3,6
4	7,6	4,6
5	9,8	6,7
6	10,8	7,2
7	12,8	8,5
8	15,1	9,7
9	17,3	12,4
10	18,7	13,9

TABLEAU V*f*

Copolyamide à 75 p. 100 de N-éthylation.

N° du cycle	F en kg/mm²	$\Delta f'/f'_0$
1	0,17	0,8
2	0,3	1
3	0,4	1,3
4	0,52	1,7
5	0,63	1,85

Les résultats montrent que l'accroissement relatif du module d'Young est proportionnel à la charge. D'autre part, la pente de la courbe de l'accroissement relatif au module d'Young en fonction de la charge est d'autant plus grande que le taux de N-éthylation du copolyamide est élevé.

Dans le tableau V*g* nous avons groupé les valeurs de la charge correspondant à un accroissement relatif du module d'Young de 2,5 pour un certain nombre de copolyamides.

TABLEAU V*g*

Charge de copolyamides pour un accroissement relatif du module d'Young de 2,5.

	$\Delta f'/f'_0$	f en kg/mm²
Polyundécanamide	2,5	30
25 p. 100 de N-éthylation . . .	2,48	23
50 p. 100 de N-éthylation . . .	2,5	4,5
75 p. 100 de N-éthylation . . .	2,5	0,85
50 p. 100 de N-méthylation (*) .	2,5	5,3
50 p. 100 de N-isobutylation (*) .	2,5	2,4

Les valeurs avec une astérisque sont extraites de la thèse de M. Lavalou (*Thèse Paris*, 1958, p. 130-131).

Le module d'Young des copolyamides n'a pu être mesuré au moyen de la micromachine de traction de Chevenard. Néanmoins, qualitativement, il est d'autant plus faible que le taux N-éthylation est plus grand.

Les copolyamides sont donc d'autant plus élastiques que le nombre d'atomes d'hydrogène des fonctions amides substituées par un radical alcoyl est plus grand.

En effet, la suppression des liaisons hydrogène par N-alcoylation facilite la libre rotation des segments de molécule autour des liaisons covalentes. Les mouvements microbrowniens dus à l'agitation thermique, d'autant plus grands qu'ils sont moins gênés par la cohésion moléculaire, permettent à l'élastomère de se rétracter après un effort de tension.

Les diagrammes de grands cycles sont en accord avec ces résultats.

D'autre part, la pente de la courbe de l'accroissement relatif du module d'Young que l'on peut déterminer avec une bonne précision est d'autant plus grande que le copolyamide est plus élastique. Cette propriété permet d'apprécier qualitativement les propriétés élastiques des fibres.

Les valeurs du tableau V*g* montrent que les copolyamides sont d'autant plus élastiques que le radical substitué à l'hydrogène du groupe amide est plus encombrant. Par exemple, le radical isobutyl gêne considérablement l'établissement des liaisons hydrogènes interchaîne et les copolyamides N-isobutylés sont plus élastiques que les N-éthylés, et les N-éthylés plus que les N-méthylés.

c) **Diagrammes des grands cycles.** — Ces diagrammes permettent de mesurer l'allongement ΔL_r que conserve sans tension un fil qui a été allongé de ΔL.

La figure 10 représente un diagramme obtenu pour un des fils des trois copolyamides étudiés.

Fig. 10. — Diagramme des grands cycles d'un copolyundécanamide à 50 p. 100 de N-éthylation.

Les valeurs de ΔL et ΔL_r sont rassemblées dans les tableaux V*h*, V*i* et V*j* et comparées sur la figure 11.

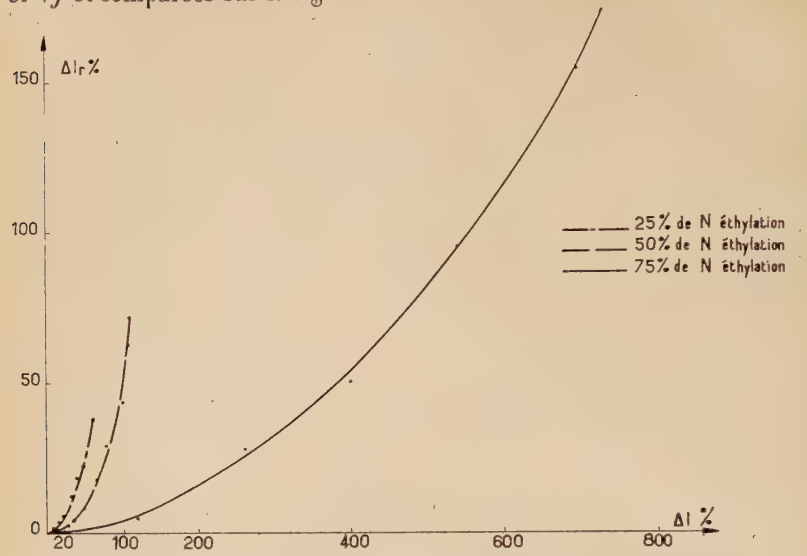


Fig. 11. — Courbe de Δl_r en fonction de Δl des trois copolyundécanamides N-éthylés.

TABLEAU V*h*

Copolyamide à 25 p. 100 de N-éthylation.

	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100
ΔL	6,7	10,6	16,4	21,7	30,8	38,6	46,5
ΔL_r	0,8	1,6	2,4	4,7	11,8	18,2	22,2

TABLEAU V*i*

Copolyamide à 50 p. 100 de N-éthylation.

	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100
ΔL	12	24	35,8	49,5	64,2	78	93,7	107
ΔL_r	0	2	4	8	18	29	43	62

TABLEAU V*j*

Copolyamide à 75 p 100 de N-éthylation.

	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100
ΔL	120	258	395	540	695	890
ΔL_r	5,3	28	50	95,5	154	236

La technique des grands cycles permet de vérifier que le taux de N-éthylation augmente les propriétés élastiques des copolyamides.

Les courbes de la figure 11 ont la même allure que les courbes d'allongement en fonction de la charge. La première partie AB correspond à la déformation élastique du fil, puis la partie BC à la déformation plastique. La faible récupération élastique de ces copolyamides par rapport à celle des polyamides type Nylons obtenus par polycondensation des mélanges d'adipate de diamines substituées et non substituées est sans doute due à la présence de blocs amides secondaires plastifiés par des parties amorphes de polyamides du type :

$$-(CO-NH\cdots CONR)_n- \text{ ou } (CONR\cdots CONR)_n$$

qui sont moins bien organisés.

Les copolyamides N-éthylés n'ont pas de très bonnes propriétés élastiques car les interactions intermacromoléculaires ne sont pas assez fortes pour empêcher la déformation plastique observée.

En établissant des liaisons pontales entre les chaînes comme dans le cas de la vulcanisation du caoutchouc, il serait possible d'améliorer les propriétés élastiques de ces copolyamides. Ce type d'élastomère peut être obtenu par polycondensation d'un mélange ternaire d'acide amino-11 undécanoïque, N-éthyl amino-11 undécanoïque et de faibles quantités, environ 1 à 2 p. 100, d'acide N-éthanol amino-11 undécanoïque ou d'acide amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.

En conclusion, les propriétés mécaniques des fils des polyamides étudiés sont trop voisines pour en déduire une loi qui les relie à leur structure. Cependant, il est possible de constater que les copolyamides montrent une haute élasticité croissante avec le taux de N-alcoylation.

CONCLUSION

Dans le cadre des travaux de G. Champetier et R. Aelion qui ont montré que la température de fusion des polyamides est une fonction linéaire de leur indice d'interaction hydrogène, nous avons cherché si d'autres propriétés physiques des polyamides suivent la même loi.

Après une étude bibliographique de la température de transition et de ses relations avec la structure du polymère, nous avons montré qu'elle est liée aux forces de cohésion moléculaire de la même manière que la température de fusion. Nous avons donc cherché à mesurer les températures de transition des polyamides de différents indices d'interaction hydrogène.

Ces polyamides ont été obtenus : soit par polycondensation de divers ω-amino-acides que nous avons préparés ou qui nous ont été offerts. Ces ω-amino-acides sont : les acides amino-7 heptanoïque, amino-8 octanoïque, amino-9 nonanoïque, amino-10 décanoïque, amino-11 undécanoïque, amino-12 dodécanoïque amino-13 tridécanoïque et amino-22 béhénique ;

soit par copolycondensation de deux amino-acides, notamment d'un amino-acide normal et d'un autre amino-acide N-alcoylé possédant tous les deux le même nombre d'atomes de carbone entre les groupes acide et amine. Nous avons préparé à cette fin trois amino-acides N-alcoylés : l'acide N-méthyl amino-11 undécanoïque, l'acide N-éthyl amino-11 undécanoïque et l'acide (N-pipérazino)-11 undécanoïque.

Après une étude succincte de la polycondensation et de la copolycondensation des ω-amino-acides, nous avons étudié la dilatométrie des polyamides et des copolyamides obtenus.

Deux appareils ont été employés :

1° Les dilatomètres de Bekkedahl ;

2° La thermobalance de Chevenard transformée en balance de densité permettant d'enregistrer en fonction de la température, les variations de la poussée hydrostatique exercée sur un polymère par un fluide dans lequel il est immergé. Cette méthode nouvelle permet de déterminer le volume spécifique et la température de transition avec une bonne précision.

Cette étude nous a montré que la densité des polyamides est une fonction linéaire de l'indice de liaison hydrogène et que leur température de transition est une fonction linéaire de leur indice d'interaction hydrogène. La température de transition des copolyamides de l'acide amino-11 undécanoïque et de l'acide N-méthyl amino-11 undécanoïque n'est pas proportionnelle au pourcentage de l'acide amino-11 undécanoïque. Comme la température de fusion, elle commence par augmenter très lentement jusqu'à environ 40 p. 100 d'acide amino-11 undécanoï-

que, puis elle augmente plus rapidement jusqu'à la température de transition du polyundécanamide.

Les propriétés mécaniques des fils de polyamides, obtenus par extrusion à travers une filière, ont été déterminées au moyen de la micromachine de traction de P. Chevenard. Elles sont trop voisines et mesurées avec une précision insuffisante pour qu'il soit possible de les relier aux indices de liaison ou d'interaction hydrogène.

Cependant, les propriétés mécaniques des fils de copolyamides N-éthylés montrent que, lorsque le taux de N-éthylation croît, leur résistance à la rupture diminue, mais que leurs propriétés hautement élastiques augmentent.

La pente de la courbe de l'accroissement relatif du module d'Young en fonction de la charge, qui peut être déterminée avec une bonne précision au moyen de la micromachine de traction, augmente avec le taux de N-éthylation, Cette propriété permet de comparer qualitativement l'élasticité des fibres synthétiques et naturelles.

Imprimé avec les *Annales de Chimie* *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3379, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4050. — 2-1960.

ACTION DES MAGNÉSIENS DE L'ACÉTYLÈNE SUR LES DÉRIVÉS MONO ET DIHALOGÉNÉS DU TÉTRAHYDROPYRANNE ET DU TÉTRAHYDROFURANNE (*)

Par Lucien GOUIN

INTRODUCTION

De très nombreux auteurs ont étudié l'action des organomagnésiens mixtes sur les éthers halogénés. La réaction de double décomposition est généralement normale et, dans le cas de dérivés α-β-dihalogénés, seul, l'halogène porté par le carbone en α de la fonction éther est remplacé par le radical de l'organomagnésien :

$$R-O-CHX-CHX-R'+R''MgX \rightarrow R-O-\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{CH}}-CHX-R'+MgX_2$$

Le radical de l'organomagnésien peut contenir une fonction éther-oxyde et les travaux effectués à ce jour ne portent que sur des chaînes comportant au moins 3 atomes de carbone entre l'halogène et l'oxygène ([1]).

Dernièrement, la découverte des magnésiens vinyliques ([2]) a donné au chimiste de nouvelles possibilités de synthèse ([3]) qui s'ajoutent à celles effectuées avec les magnésiens acétyléniques.

Dans tous les cas, la réaction de condensation est normale. Tout au plus, Malm et Summers ([4]) ont-ils signalé une transposition dans

---

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.

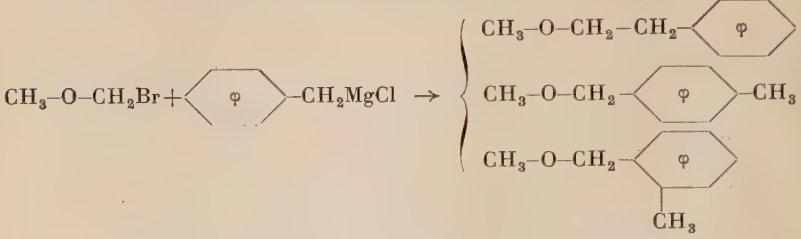
([1]) Hamonet, *Comptes Rendus*, 1904, **138**, 975.

([2]) H. Normant, *Comptes Rendus*, 1954, **239**, 1510.

([3]) Normant et Martin, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, **3**, 429.

([4]) Malm et Summers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 362.

l'action du chlorure de benzylmagnésium sur l'éther diméthylique monobromé, grâce au réarrangement du radical benzylique :



Cette réaction générale des magnésiens sur les éther-oxydes aliphatiques halogénés a été étendue, depuis quelques années, aux hétérocycles oxygénés.

La synthèse industrielle du dihydropyranne ([5]) a permis à R. Paul de préparer les éthers α-halogénés et α-β-dihalogénés ([6]) du tétrahydropyranne. De même, l'action du chlore sur le tétrahydrofuranne ([7]) conduit, dès 0°, à l'α-β-dichlorotétrahydrofuranne et l'addition à une température inférieure à 0°, de HCl sur le dihydro-2.3 furanne permet d'obtenir l'α-chlorotétrahydrofuranne ([8]).

L'intérêt des condensations de tous les magnésiens avec les dérivés halogénés des cycles oxygénés tient au fait que les condensats obtenus peuvent se prêter à de multiples synthèses par des transformations assez simples.

La fonction éther-oxyde portée dans le cycle peut s'ouvrir sous l'action des hydracides ([5]), des chlorures et anhydrides d'acide ([9]) ([10]) et permet le passage aux polyols.

Les alcoyl-2 (ou alcényl-2 et alcynyl-2) halogéno-3 tétrahydropyrannes, par action du sodium dans l'éther, donnent les alcools γ-éthyléniques ([11]), les alcools diéthyléniques ([12]) et les alcools ényniques ([13]); les alcools β-éthyléniques ([14]) sont préparés, par le même mécanisme, à partir des alcoyl-2 chloro-3 tétrahydrofurannes.

Les dérivés éthyléniques (alcényl-2 tétrahydrofurannes ([15]) et alcényl-2 tétrahydropyrannes ([15]) préparés par J. Ficini, gardent les pro-

---

([5]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 1489.
([6]) R. Paul, *Comptes Rendus*, 1934, **198**, 375.
([7]) H. Normant, *Comptes Rendus*, 1948, **226**, 185.
([8]) H. Normant, *Comptes Rendus*, 1949, **228**, 102.
([9]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, **11-12**, 911.
([10]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **7**, 1162.
([11]) O. Riobé, *Ann. Chim.*, 1949, **4**, 593.
([12]) O. Riobé, *Comptes Rendus*, 1950, **231**, 1312.
([13]) O. Riobé, *Comptes Rendus*, 1953, **236**, 2073.
([14]) H. Normant, *Ind. Parfum.*, 1948, **3**, 136.
([15]) J. Ficini, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, **1**, 119.

priétés de la double liaison. Leur hydrogénation conduit aux alcoyl-2 tétrahydrofurannes et tétrahydropyrannes ; ces premiers dérivés sont d'ailleurs mieux préparés par hydrogénation sous pression des alcoyl-2 furannes, en présence de divers catalyseurs : nickel de Raney ([16]), palladium ([17]) ou par cyclisation, en présence de PO_4H_3 à 85 p. 100, des alcools β-éthyléniques ([18]).

Deux dérivés magnésiens n'avaient pas encore été utilisés dans les condensations avec les hétérocycles oxygénés : le mono et le dimagnésien de l'acétylène. Nous avons alors envisagé, dans notre travail, de préparer sélectivement l'un et l'autre de ces magnésiens et, si la condensation avec les dérivés du tétrahydropyranne nous a fourni le cadre général de notre étude, en raison de la facile préparation des α-chloro et α β-dichlorotétrahydropyrannes, nous avons mis en parallèle, bien qu'à un degré moindre, l'action des mêmes dérivés magnésiens acétyléniques sur les dérivés chlorés du tétrahydrofuranne. La transposition difficile et longue du dihydro-2.5 furanne en dihydro-2.3 furanne, pour obtenir ensuite le dérivé α-chloré du tétrahydrofuranne, a limité notre étude.

Les condensations effectuées, la triple liaison garde ses possibilités d'être hydratée et hydrogénée ; la réactivité de l'hydrogène libre des dérivés acétyléniques vrais permet d'allonger les chaînes et d'effectuer de nouvelles condensations. Au cours des transformations, de nouveaux alcools secondaires et tertiaires seront synthétisés et déshydratés, tandis que les cycles oxygénés garderont leur possibilité d'être ouverts par action des anhydrides d'acide, mais très difficilement par les métaux alcalins ; cette difficulté pourra même devenir une impossibilité si le composé est symétrique.

Ce sont toutes ces transformations que nous avons décrites dans notre Thèse, qui se divisera en 5 parties :

I. — Action des magnésiens de l'acétylène sur les dérivés mono et dichlorés du tétrahydropyranne et du tétrahydrofuranne : préparation de dérivés acétyléniques vrais et disubstitués.

II. — Hydratation de la liaison acétylénique : étude des cétones obtenues.

III. — Préparation d'alcools secondaires et tertiaires α-acétyléniques : étude de leur déshydratation.

IV. — Hydrogénation des dérivés acétyléniques : ouverture des cycles par l'anhydride acétique.

V. — Duplication des dérivés acétyléniques vrais.

([16]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 1053.
([17]) Y. K. Yur'ev et I. P. Grageroy, *Zhur. Obschei Khim.*, 1949, **19**, 724.
([18]) H. Normant, *Comptes Rendus*, 1948, **226**, 1734.

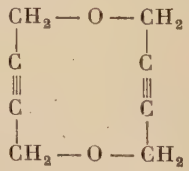
CHAPITRE PREMIER

Action des magnésiens de l'acétylène sur les dérivés mono et dichlorés du tétrahydropyranne et du tétrahydrofuranne : préparation de dérivés acétyléniques vrais et disubstitués.

Iotsitch ([19]) a préparé le dimagnésien de l'acétylène en faisant passer longuement un courant d'acétylène dans une solution éthérée de bromure d'éthylmagnésium. Tous les auteurs qui ont, par la suite, utilisé ce dimagnésien, n'ont apporté que des modifications de détail : en particulier, pour économiser l'acétylène, ils répartissent ([20]) ([21]) la solution éthérée du magnésien saturé dans plusieurs ballons placés en série.

Pour la préparation du dibromomagnésiumacétylène, nous avons utilisé la méthode décrite par G. Dupont ([20]), en remplaçant le tube contenant du sodium par deux laveurs à acide sulfurique.

Le dimagnésien de l'acétylène réagit normalement sur les éthers α-halogénés en donnant un diéther acétylénique ([22]) ([23]) ([24]). R. Lespieau ([25]) signale même, dans l'action du dimagnésien de l'acétylène sur $ClCH_2 — O — CH_2Cl$, la formation d'un composé cyclique auquel il attribue la formule :



Il se forme toujours, dans la préparation du dimagnésien, de petites quantités de monomagnésien, ce qui s'explique par la réaction :

$$BrMg — C \equiv C — MgBr + HC \equiv CH \rightleftarrows 2\ HC \equiv CMgBr$$

([19]) Iotsitch, *J. russ. phys. chem. Soc.*, 1904, **34**, 242.
([20]) G. Dupont, *Ann. Chim.*, 1913, **30**, 485.
([21]) Kleinfeller, *J. prakt. Chem.*, 1928, **119**, 66.
([22]) R. Lespieau et G. Dupont, *Bull. Soc. Chim.*, 1907, **1**, 4.
([23]) Gauthier, *Ann. Chim.*, 1909, **16**, 289.
([24]) Lespieau et Bresch, *Comptes Rendus*, 1913, **156**, 710.
([25]) R. Lespieau. *Comptes Rendus*, 1929, **188**, 502.

La formation de ce monomagnésien permet donc, par condensation avec un composé à halogène mobile, de conserver une fonction acétylénique vraie. Cette constatation nous a incité à chercher une méthode permettant d'obtenir soit uniquement, soit tout au moins avec un rendement très acceptable, le monomagnésien de l'acétylène.

Oddo ([26]), le premier, avait préparé le bromure d'éthynylmagnésium en saturant une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium, avec un courant d'acétylène. Aucun rendement n'était indiqué. Ses travaux ne furent pas toujours faciles à reproduire ([27]) et le rendement en monomagnésien, obtenu par cette méthode par Salkind et Rosenfeld ([28]), n'a jamais dépassé 36 p. 100.

Un nouvel essai de préparation du monomagnésien fut fait par Grignard, Lapayre et Tchéou-Faki ([29]), en saturant une solution de bromure d'éthylmagnésium contenant du benzène, par l'acétylène sous 1,5 kg de pression. Après traitement du monomagnésien par un courant de CO_2, le rendement en acide propiolique atteint 78 p. 100 ; cependant, il ne semble pas non plus que ces travaux aient été reproduits aisément.

E. R. H. Jones, L. Skatteböl et M. C. Whiting ([30]), reprenant les travaux précédents, ont indiqué les conditions dans lesquelles l'acétylène devait donner quantitativement du bromure d'éthynylmagnésium. L'étude cinétique de Kleinfeller et Lohmann ([31]) aboutit aux réactions suivantes :

$$\text{(I)} \quad C_2H_2 + C_2H_5MgBr \rightarrow HC \equiv CMgBr + C_2H_6$$

$$\text{(II)} \quad HC \equiv CMgBr + C_2H_5MgBr \rightarrow BrMg - C \equiv C - MgBr + C_2H_6$$

$$\text{(III)} \quad BrMg - C \equiv C - MgBr + C_2H_2 \rightleftarrows 2\ HC \equiv C - MgBr$$

Dans l'éther, solvant très médiocre de l'acétylène et du dimagnésien, la réaction s'arrête pratiquement au stade (II). Pour arriver au stade (III), il faut utiliser un bon solvant de l'acétylène et du dimagnésien, comme le tétrahydrofuranne.

Il est très important que le tétrahydrofuranne soit pur et sec. Dans ce but, on le fait bouillir quelques heures sur potasse fondue, puis on le distille d'abord sur potasse, puis 2 ou 3 fois sur sodium.

Reprenant ces conclusions, nous avons fait quelques essais sur la préparation de l'éthynyl-2 tétrahydropyranne. L'emploi d'un tétrahydrofuranne moins pur fait baisser le rendement. Nous avons également remarqué que toute la préparation du monomagnésien et la condensation avec le chloro-2 tétrahydropyranne doivent s'opérer à

([26]) Oddo, *Gazz. chim. Ital.*, 1904, **34**, 429.
([27]) Iotsitch, *J. russ. phys. chem. Soc.*, 1906, **38**, 252.
([28]) Salkind et Rosenfeld, *Ber. chem. Gesells*, 1924, **57**, 1690.
([29]) Grignard, Lapayre et Tchéou-Faki, *Comptes Rendus*, 1928, **187**, 517.
([30]) E. R. H. Jones, L. Skatteböl et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1956, 4765.
([31]) Kleinfeller et Lohmann, *Ber. chem. Gesells.*, 1938, **71**, 2608.

température ambiante. Si l'on chauffe, seulement pendant 1 heure à reflux du tétrahydrofuranne, après condensation du chloro-2 tétrahydropyranne avec le bromure d'éthynylmagnésium, on constate que le rendement en éthynyl-2 tétrahydropyranne baisse notablement au profit de la formation de corps à haut point d'ébullition. En utilisant la méthode de E. R. H. Jones, L. Skatteböl et M. C. Whiting ([30]), telle qu'elle est décrite, mais en la précisant sur certains points (temps, débit d'acétylène...) le rendement en éthynyl-2 tétrahydropyranne est de l'ordre de 60 à 70 p. 100.

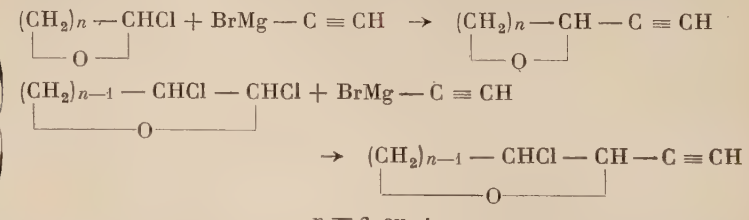
Ces remarques s'appliquent de façon encore beaucoup plus nette à la préparation des éthynyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne et tétrahydrofuranne ; en effet, le chauffage étant absolument proscrit lors de la condensation des dichloro-2.3 tétrahydropyranne et tétrahydrofuranne sur le bromure d'éthynylmagnésium, les réactions de condensation sont incomplètes et les produits obtenus sont impurs et souillés des dichlorures de départ, dont le point d'ébullition est très voisin de celui des composés de condensation. C'est pourquoi, les analyses des éthynyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne et tétrahydrofuranne sont très imprécises.

Dans cette première partie, nous avons condensé le monomagnésien et le dimagnésien de l'acétylène avec les dérivés mono et dichlorés du tétrahydropyranne et du tétrahydrofuranne.

Les réactions sont normales et l'on obtient :

— dans le cas du monomagnésien, un composé acétylénique vrai :

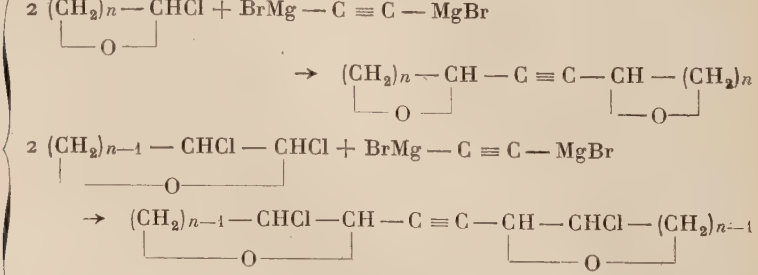
(A)



$n = 3$ ou 4

— dans le cas du dimagnésien, un composé acétylénique disubstitué symétrique :

(B)



$n = 3$ ou 4

Dans les réactions du type (B), on obtient non seulement le dérivé acétylénique disubstitué, mais aussi un peu d'acétylénique vrai, tandis que, dans les réactions du type (A), on obtient surtout le dérivé acétylénique vrai, accompagné de composés à haut point d'ébullition, dont il n'a pas été possible de déterminer la structure.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dibromomagnésien de l'acétylène ($C_2Br_2Mg_2$). — Dans un ballon de 2 litres à 2 tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome on introduit 48 g de Mg (2 At.) et 400 cm³ d'éther anhydre. Après addition de 218 g de bromure d'éthyle (2 M) dilué dans 200 cm³ d'éther anhydre, on termine la réaction par chauffage au B.-M., à reflux de l'éther pendant 1 heure.

On remplace alors l'ampoule à brome par un large tube plongeant dans le liquide, relié au générateur d'acétylène et l'on règle le débit du gaz pour avoir le moins possible d'entraînement d'éther.

L'acétylène utilisé est purifié par passage dans une suite de 5 laveurs contenant : le 1er, une solution chlorhydrique de Cl_2Hg ; le 2e, une solution nitrique de $(NO_3)_2Cu$; le 3e, une solution concentrée de soude ; le 4e et le 5e, de l'acide sulfurique concentré.

Au bout de quelques heures, le dimagnésien de l'acétylène se sépare sous forme d'une couche huileuse noirâtre qui se rassemble au fond du ballon. Le courant d'acétylène est maintenu jusqu'à ce que l'épaisseur de la couche inférieure reste constante, ce qui demande 25 à 30 heures ; durant tout ce temps, le niveau d'éther est maintenu constant, grâce à des additions de petites quantités de ce solvant par le réfrigérant.

Bromure d'éthynylmagnésium (C_2HBrMg). — Dans un ballon de 3 litres à 2 tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule à brome et d'un large tube d'arrivée de gaz et maintenu dans le mélange glace-sel, on introduit 400 cm³ de tétrahydrofuranne fraîchement rectifié sur sodium. On fait passer, pendant 2 heures, un lent courant d'acétylène, purifié suivant la méthode décrite ci-dessus.

Pendant cette dissolution, on prépare, dans un tricol de 2 litres, 1 molécule de bromure d'éthylmagnésium, à partir de 24 g de Mg, 109 g de bromure d'éthyle et 700 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre. On chauffe 1/2 heure à reflux.

Lorsque le magnésien saturé est terminé, on le verse par petites portions, sans le laisser refroidir, par l'ampoule à brome, dans la solution tétrahydrofurannique d'acétylène ramenée à la température ambiante,

et on maintient le courant d'acétylène. Après addition totale, qui demande 2 heures, le courant d'acétylène est encore maintenu pendant 3 heures environ.

En fin d'opération, le bromure d'éthynylmagnésium précipite sous forme de paillettes nacrées.

Dérivés mono et dihalogénés du tétrahydropyranne et du tétrahydrofuranne :

$n = 3$ ou 4

$n = 4$: Le chloro-2 tétrahydropyranne (C_5H_9ClO) a été préparé suivant la méthode décrite pour son homologue bromé ([32]) et le dichloro-2.3 tétrahydropyranne ($C_5H_8Cl_2O$) suivant la méthode décrite par O. Riobé ([11]).

$n = 3$: L'isomérisation du dihydro-2,5 furanne ([33]) conduit, en présence de tertiobutylate de potassium, au dihydro-2.3 furanne. Ce dernier additionne HCl, dans les mêmes conditions que l'homologue pyrannique, et donne le chloro-2 tétrahydrofuranne (C_4H_7ClO). Le dichloro-2.3 tétrahydrofuranne ($C_4H_6Cl_2O$) a été préparé suivant la technique décrite par P. Boisdé ([34]).

Dérivés acétyléniques vrais :

$n = 3$ ou 4

Un ballon de 3 litres contenant une molécule de bromure d'éthynylmagnésium est maintenu dans la glace pilée. On ajoute, sous vive agitation, 6M/10 de dérivé mono ou dichloré du tétrahydropyranne ou du tétrahydrofuranne fraîchement préparé et rectifié. Après 5 heures d'agitation et une nuit de repos, on ajoute, avec précautions 250 cm³ d'une solution saturée de $ClNH_4$, puis 250 cm³ d'eau.

La couche tétrahydrofurannique est décantée et séchée sur CO_3K_2 fraîchement calciné. La couche aqueuse est reprise à l'éther et la couche éthérée décantée est séchée sur CO_3K_2 ; on la conserve à part de la couche tétrahydrofurannique.

Après 48 heures, on chasse, à part, les solvants sous pression normale ; on réunit les résidus que l'on distille.

([32]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, **2**, 311.
([33]) R. Paul, M. Fluchaire et G. Collardeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **7-8**, 668.
([34]) P. Boisdé, *Thèse Lyon*, 1955, 29.

Éthynyl-2 tétrahydropyranne (ou époxy-3.7 heptyne-1) ($C_7H_{10}O$). — E_{19} : 50°-51°. Rendement : 62 p. 100.

$n_D^{15,5}$: 1,4603 ; $d_4^{15,5}$: 0,952. R. M. : tr. : 31,68 ; calc. : 31,97.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 75,20 ; H, 9,05. — Calc. : C, 76,36 ; H, 9,09.

Éthynyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne (ou époxy-3.7 chloro-4 heptyne-1) (C_7H_9ClO). — E_{11} : 80°-84°. Rendement : 48 p. 100.

n_D^{25} : 1,4872 ; d_4^{25} : 1,163. R. M. : tr. : 35,74 ; calc. : 36,83.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 55,00 ; H, 6,40 ; Cl, 27,40. — Calc. : C, 58,13 ; H, 6,23 ; Cl, 24,57.

Éthynyl-2 tétrahydrofuranne (ou époxy-3.6 hexyne-1) (C_6H_8O). — E_{20} : 37°-38°. Rendement : 60 p. 100.

n_D^{20} : 1,4521 ; d_4^{20} : 0,959. R. M. : tr. : 27,02 ; calc. : 27,35.

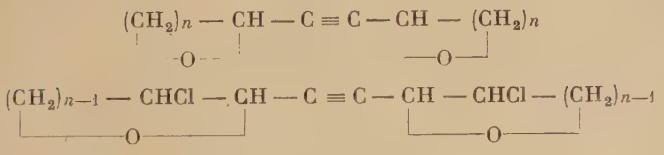
Anal. : Tr. p. 100 : C, 73,65 ; H, 8,50. — Calc. : C, 75,00 ; H, 8,33.

Éthynyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne (ou époxy-1.4 chloro-3 hexyne-5) (C_6H_7ClO). — E_{12} : 56°-62°. Rendement : 46 p. 100.

n_D^{20} : 1,4770 ; d_4^{20} : 1,181. R. M. : tr. : 31,22 ; calc. : C, 32,22.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 52,90 ; H, 5,55 ; Cl, 31,75. — Calc. : C, 55,17 ; H, 5,36 ; Cl, 27,20.

Dérivés acétyléniques disubstitués :



$n = 3$ ou 4

Un ballon contenant 2 molécules de dibromomagnésien de l'acétylène est plongé dans la glace. On ajoute, goutte à goutte, une molécule de dérivé mono ou dichloré du tétrahydropyranne ou du tétrahydrofuranne. Il n'est pas nécessaire de distiller le dérivé halogéné. On chauffe, au B.-M. à reflux de l'éther, pendant 2 heures, après condensation.

Après une nuit de repos, on ajoute, avec précaution 200 cm³ d'une solution à 15 p. 100 de SO_4H_2. La couche éthérée est décantée et la couche aqueuse reprise à l'éther ; les extraits éthérés sont réunis et séchés sur CO_3K_2.

Au bout de 2 jours, l'éther est chassé par distillation sous pression normale et le résidu distillé sous pression réduite.

Diépoxy-1.5, 8.12 dodécyne-6 ($C_{12}H_{18}O_2$). — E_{18} : 158°-160°. Rendement : 56 p. 100.

n_D^{21} : 1,4935 ; d_4^{21} : 1,034. R. M. : tr. : 54,56 ; calc. : 54,50.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 74,05 ; H, 9,60. — Calc. : C, 74,23 ; H, 9,28.

Diépoxy-1.5, 8.12 dichloro-4.9 dodécyne-6 ($C_{12}H_{16}Cl_2O_2$). — E_{18} : 212°-215°. Rendement : 44 p. 100.

$n_D^{17,5}$: 1,5235 ; $d_4^{17,5}$: 1,243. R. M. : tr. : 64,68 ; calc. : 64,23.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 54,80 ; H, 6,05 ; Cl, 26,50. — Calc. : C, 54,75 ; H, 6,08 ; Cl, 27,00.

Diépoxy-1.4, 7.10 décyne-5 ($C_{10}H_{14}O_2$). — E_{20} : 142°-144°. Rendement : 70 p. 100.

n_D^{21} : 1,4935 ; d_4^{21} : 1,060. R. M. : tr. : 45,56 ; calc. : 45,26.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 72,30 ; H, 8,60. — Calc. : C, 72,29 ; H, 8,43.

Diépoxy-1.4, 7.10 dichloro-3.8 décyne-5 ($C_{10}H_{12}Cl_2O_2$). — F : 80° (alcool à 80 p. 100). Rendement : 56 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 50,90 ; H, 5,15 ; Cl, 29,45. — Calc. : C, 51,06 ; H, 5,11 ; Cl, 30,21.

CHAPITRE II

Hydratation de la liaison acétylénique : Étude des cétones obtenues.

Les travaux de Kutscheroff ([35]) ([36]) ont montré qu'un dérivé carbonylé s'obtient facilement par hydratation d'une triple liaison, en présence de sels mercuriques ; en étudiant l'hydratation du propyne, l'auteur remarque que la réaction s'opère en 2 stades :

([35]) M. Kutscheroff, *Ber. chem. Gesells.*, 1881, **14**, 1540.
([36]) M. Kutscheroff, *Ber. chem. Gesells.*, 1884, **17**, 13.

— formation d'un précipité blanc cristallin, insoluble dans l'eau ;
— destruction du précipité cristallin, avec libération d'acétone, par addition d'acide ou simple chauffage.

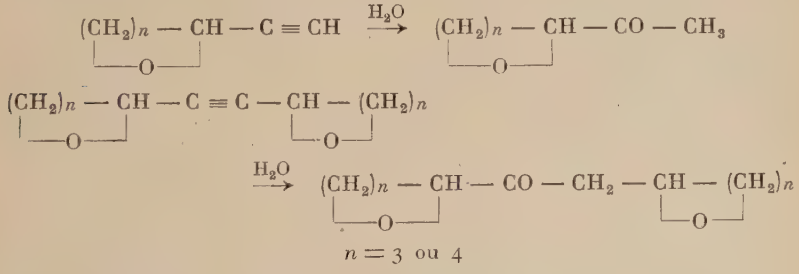
De nombreux travaux sur l'hydratation de l'acétylène et des premiers homologues ont été effectués, mais, en général, la réaction a été plutôt appliquée à des composés polyfonctionnels, dont l'une des fonctions est une triple liaison.

Cette réaction très générale a subi certaines modifications de détail, spécialement dans la nature et l'emploi du catalyseur. Certains auteurs utilisent la solution de Denigès ($SO_4H_2 + HgO$ + eau). C'est ainsi que R. Locquin et S. Wouseng ([37]) transforment les alcools du type :

$$R-C(OH)(R')-C\equiv CH$$

en α-cétols correspondants et que G. Bernard et J. Colonge ([38]) convertissent, avec un rendement de 87 p. 100, le méthoxy-4 éthyl-3 butyne-1 ol-3 en méthoxy-4 éthyl-3 butanol-3 one-2.

Dans d'autres cas, par exemple dans le passage du pentyne 4 ol-1 à la pentanol-1 one-4 ([39]), la présence d'acide sulfurique libre n'est pas nécessaire et de minimes quantités de SO_4Hg sont mises en jeu. Nous avons essayé d'appliquer ces méthodes aux différents produits synthétisés au chapitre premier. Avec la solution de Denigès, les rendements sont faibles, sans doute à cause de la forte concentration en acide sulfurique incompatible avec les cycles oxygénés. Nous avons alors adopté, comme agent d'hydratation, une suspension à 10 p. 100 de SO_4Hg dans l'eau :

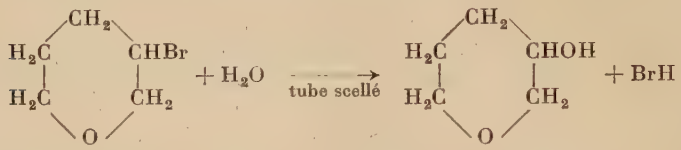


$n = 3$ ou 4

Cependant, les homologues β-monochlorés et β-β'-dichlorés de ces composés acétyléniques vrais ou disubstitués se sont montrés réfractaires à l'hydratation et donc à la formation de dérivés cétoniques. La littérature d'ailleurs ne nous a donné aucun exemple d'hydratation de dérivés β-chlorés acétyléniques.

([37]) R. Locquin et S. Wouseng, *Comptes Rendus*, 1923, **176**, 516.
([38]) G. Bernard et J. Colonge, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, **4-5-6**, 356.
([39]) R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **4**, 417

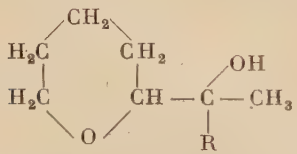
Quelques essais ont pourtant été effectués sur l'éthynyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne. Dans les conditions habituelles, le produit reste intransformé. Chauffé en tube scellé, à 150° pendant 10 heures, avec 10 p. 100 de son poids en SO_4Hg dans l'eau, ce composé ne donne que des goudrons indistillables. Peut-être, aurait-on ici une ressemblance avec une autre réaction signalée récemment pour le bromo-3 tétrahydropyranne ([40]), et accompagné de polymérisations?



Parmi les cétones obtenues très facilement, les méthylcétones non chlorées sont les plus intéressantes.

Le carbonyle se prête bien aux réactions habituelles de la fonction cétone. Si l'hydrogénation catalytique du groupement — CO — est plus ou moins facile, la réduction par le borohydrure de sodium en milieu aqueux ou méthanolique ([41]) conduit, sans difficulté, à l'alcool secondaire. Nous avons suivi la méthode de J. J. Panouse et C. Sannié ([42]) qui préconisent l'emploi de BH_4K en solution aqueuse et nous avons opéré la déboratisation complète de l'alcool secondaire, non par distillation en présence de méthanol, mais par ébullition avec une solution de soude.

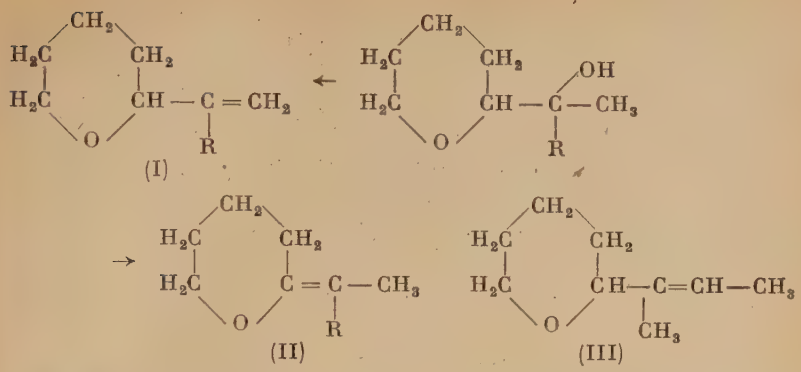
Le carbonyle réagit aussi avec les organomagnésiens et l'on obtient les alcools tertiaires normalement attendus. Les dérivés pyranniques étant plus faciles à synthétiser que leurs homologues furanniques, nous avons pu préparer des quantités importantes d'alcools du type :



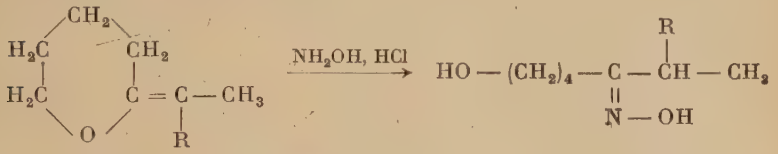
$R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$

L'enlèvement d'une molécule d'eau à ces alcools tertiaires peut théoriquement donner plusieurs dérivés : avec $R = CH_3$ ou C_6H_5, on obtient (I) et (II). Avec $R = C_2H_5$, on peut s'attendre, en plus, à un nouveau produit (III) :

([40]) D. Gagnaire, *Comptes Rendus*, 1959, **248**, 420.
([41]) S. W. Chaikin et W. G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 122.
([42]) J. J. Panouse et C. Sannié, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, **9**, 1036.



Cette déshydratation, peu rentable avec l'acide paratoluènesulfonique, s'opère en présence de SO_4Cu anhydre, suivant la technique décrite par R. Gaumont ([43]). La structure des produits de déshydratation rappelle celle des alcoyl-2 dihydro-5.6 α et γ-pyrannes. La proportion des formes allylique et vinylique peut être déterminée par la méthode classique utilisée par O. Riobé ([11]) par dosage avec le chlorhydrate d'hydroxylamine qui n'agit que sur la forme vinylique :



R. Paul et S. Tchelitcheff ([44]) ont aussi identifié le méthényl-2 tétrahydrofuranne par hydrolyse acide en alcool acétopropylique et formation de la dinitro-2.4 phénylhydrazone. Cette opération permet d'ailleurs théoriquement d'isoler, en même temps, le composé allylique qui n'a pas réagi et de déterminer les constantes des 2 isomères s'il y a un mélange. Avec $R = CH_3$, nous trouvons 60 p. 100 de forme vinylique, avec $R = C_6H_5$, 30 p. 100 ; avec $R = C_2H_5$, 52 p. 100. L'étude des spectres infra-rouges montre également la présence des 2 formes dans les produits de déshydratation. Un essai de séparation des différents isomères par la méthode à l'hydroxylamine, dans le cas de $R = CH_3$ ou C_6H_5, nous a donné des mélanges dont nous n'avons pu extraire aucun produit défini.

L'hydratation a été également effectuée sur les dérivés acétyléniques disubstitués non chlorés. Le dérivé tétrahydropyrannique donne une

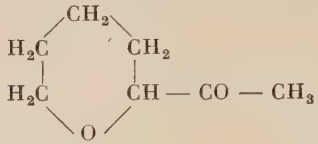
---

([43]) R. Gaumont, *Thèse Lyon*, 1958, 65.
([44]) R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 5-6, 520.

cétone réagissant normalement avec les organomagnésiens. Le dérivé tétrahydrofurannique, par contre, donne bien une petite quantité d'une cétone, dont il nous a été impossible d'obtenir de dérivés caractéristiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Acétyl-2 tétrahydropyranne (ou époxy-3.7 heptanone-2) ($C_7H_{12}O_2$) :



La méthode décrite sera appliquée à la préparation des dérivés du même type.

Dans un petit ballon, muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 33 g (3 M/10) d'éthynyl-2 tétrahydropyranne, 66 cm³ d'eau et 6,6 g de SO_4Hg cristallisé. Le mélange est chauffé, pendant 5 heures, à doux reflux. Après refroidissement, la couche supérieure est décantée et la couche aqueuse inférieure saturée de $SO_4(NH_4)_2$, puis épuisée à l'éther 2 ou 3 fois. Les couches organique et éthérées sont réunies et séchées sur SO_4Na_2.

Après 24 heures, l'éther est distillé au B.-M., sous pression normale, puis on recueille sous 18 mm :

0,7 g à une température inférieure à 65°. — 31 g entre 65° et 68°. — 2 g au-dessus de 68°.

Par rectification de la portion principale, on isole 28 g d'un liquide légèrement jaune bouillant à 87°-88° sous 32 mm et donnant une combinaison bisulfitique.

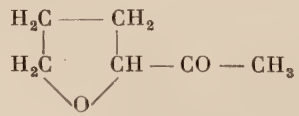
n_D^{16} : 1,4460 ; d_4^{16} : 1,003. R. M. : tr. : 34,32 ; calc. : 33,98.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 65,65 ; H, 9,40. — Calc. : C, 65,63 ; H, 9,37.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone ($C_{13}H_{16}N_4O_5$). — F : 139°-140° (alcool à 60 p. 100).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 50,15 ; H, 5,30 ; N, 18,25. — Calc. : C, 50,65 ; H, 5,19 ; N, 18,18.

Acétyl-2 tétrahydrofuranne (ou époxy-3.6 hexanone-2) ($C_6H_{10}O_2$) :



Même technique, à partir de l'éthynyl-2 tétrahydrofuranne. E_{25} : 63°-64°. Rendement : 71 p. 100.

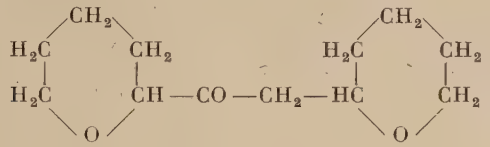
n_D^{20} : 1,4390 ; d_4^{20} : 1,031. R. M. : tr. : 29,09 ; calc. : 29,36.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 62,25 ; H, 8,75. — Calc. : C, 63,16 ; H, 8,77.

Dinitro-2 4 phénylhydrazone ($C_{12}H_{14}N_4O_5$). — F : 121° (alcool absolu).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 48,80 ; H, 4,95 ; N, 19,40. — Calc. : C, 48,98 ; H, 4,76 ; N, 19,05.

Diépoxy-1.5, 8.12 dodécanone-6 ($C_{12}H_{20}O_3$) :



Même méthode de préparation, à partir du diépoxy-1.5, 8.12 dodécyne-6. Il faut cependant chauffer pendant 10 heures. E_{27} : 173°-174°. Rendement : 73 p. 100.

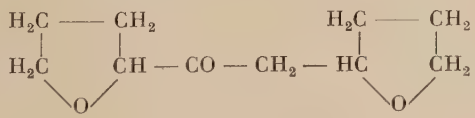
$n_D^{25,5}$: 1,4760 ; $d_4^{25,5}$: 1,055. R. M. : tr. : 56,68 ; calc. : 56,51.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 67,25 ; H, 9,30. — Calc. : C, 67,92 ; H, 9,43.

Dinitro-2.4, phénylhydrazone ($C_{18}H_{24}N_4O_6$). — F : 131°-132° (alcool à 70 p. 100).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 54,80 ; H, 6,05 ; N, 14,15. — Calc. : C, 55,10 ; H, 6,12 ; N, 14,29.

Diépoxy-1.4, 7.10 décanone-5 ($C_{10}H_{16}O_3$) :

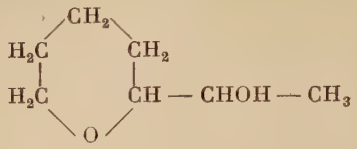


Même méthode de préparation, à partir du diépoxy-1.4, 7.10 décyne-5. E_{22} : 153°-154°. Rendement : 45 p. 100.

n_D^{21} : 1,4733 ; d_4^{21} : 1,093. R. M. : tr. : 47,25 ; calc. : 47,28.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 63,75 ; H, 8,70. — Calc. : C, 65,22 ; H, 8,69.

Époxy-3.7 heptanol-2 ($C_7H_{14}O_2$) :



Dans un ballon de 500 cm³ à 3 tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre plongeant jusqu'au fond du ballon et d'une ampoule à brome, on place 12,8 g (M/10) d'acétyl-2 tétrahydropyranne. Pendant ce temps, on prépare une solution de 8,1 g de BH_4K dans 80 cm³ d'eau.

Tout en agitant, on ajoute, par petites portions par l'ampoule à brome, cette solution aqueuse. La température du mélange s'élève jusqu'à 70° environ, au cours de l'addition. On chauffe ensuite 5 heures à reflux, au bain de sable. Après une nuit de repos, on acidifie avec une solution à 30 p. 100 de SO_4H_2, puis on sature de $SO_4(NH_4)_2$. La couche supérieure est décantée et la couche aqueuse est reprise à l'éther. Les extraits sont réunis.

Après avoir chassé l'éther par distillation, le liquide résiduel est mis à bouillir avec 50 cm³ d'une solution à 10 p. 100 de soude pendant 2 heures. La couche organique est ensuite décantée et la couche aqueuse est épuisée à l'éther. Les couches organique et éthérées jointes sont séchées sur SO_4Na_2.

Après 24 heures, on chasse l'éther par distillation. On recueille ensuite sous 19 mm :

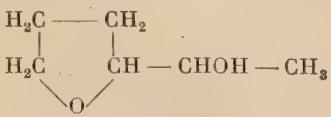
0,5 g à une température inférieure à 80°. — 9,5 g entre 80° et 85° et 3 g au-dessus de 85°.

Par rectification de la fraction principale, on isole 8 g d'un liquide incolore bouillant à 80°-82° sous 18 mm.

n_D^{24} : 1,4530 ; d_4^{24} : 0,993. R. M. : tr. : 35,39 ; calc. : 35,49.
Anal. : Tr. p. 100 : C, 64,60 ; H, 10,55. — Calc. : C, 64,61 ; H, 10,77.

α-naphtyluréthane ($C_{18}H_{21}NO_3$). — F : 124°-125° (ligroïne 100°-120°).
Anal. : Tr. p. 100 : C, 72,40 ; H, 7,10 ; N, 4,70. — Calc. : C, 72,24 ; H, 7,02 ; N, 4,68.

Époxy-3.6 hexanol-2 ($C_6H_{12}O_2$) :

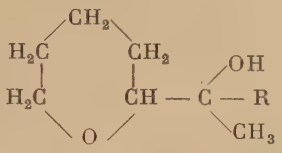


Même méthode de préparation, à partir de l'acétyl-2 tétrahydrofuranne. E_{14} : 67°-68°. Rendement : 60 p. 100.

$n_D^{17,5}$: 1,4490 ; $d_4^{17,5}$: 1,015. R. M. : tr. : 30,66 ; calc. : 30,88.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 61,70 ; H, 10,20. — Calc. : C, 62,07 ; H, 10,35.

Alcoyl-2 époxy-3.7 heptanol-2 :



Dans un ballon de 2 litres, on prépare, par la méthode classique, M/5 de bromure d'alcoylmagnésium. Le ballon est ensuite plongé dans la glace et on ajoute, goutte à goutte, M/10 d'acétyl-2 tétrahydropyranne dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre. Le mélange est chauffé 2 heures à reflux de l'éther, au B.-M.

Après refroidissement, on ajoute 60 cm³ d'une solution saturée de $ClNH_4$, puis 60 cm³ d'eau. La couche éthérée est décantée et la couche aqueuse est épuisée à l'éther. Les extraits éthérés sont réunis à la couche principale et séchés sur SO_4Na_2.

Après 24 heures, on chasse l'éther, puis, suivant les cas, on distille le résidu sous pression réduite, ou on recristallise.

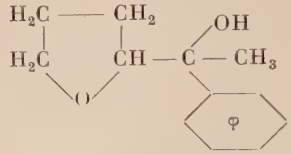
Nous avons réuni dans le tableau suivant les constantes et analyses des alcoyl-2 époxy-3.7 heptanol-2 :

R	Formule brute	E_{mm}	$F_{inst.}$ (Maq.)	Rdt p. 100	n_D^t	d_4^t	Analyse			
							C p. 100		H p. 100	
							Tr.	Calc.	Tr.	Calc.
Méthyl	$C_8H_{16}O_2$	73°_{16}	—	84	$1,4521^{17}$	$0,9801^{17}$	66,60	66,67	11,10	11,11
Éthyl	$C_9H_{18}O_2$	89°_{17}	—	80	$1,4580^{14,5}$	$0,9711^{14,5}$	68,80	68,35	11,55	11,39
Phényl(*)	$C_{13}H_{18}O_2$	—	96°	84	—	—	75,70	75,73	8,80	8,74

(*) Le bromure de phénylmagnésium a été préparé suivant la méthode décrite dans KHARASH et REINMUTH (45)

(45) KHARASH et REINMUTH, *Grignard reactions of non metallic substances.* New York, Prentice Hall, 1954, 28.

Phényl-2 époxy-3.6 hexanol-2 ($C_{12}H_{16}O_2$) :

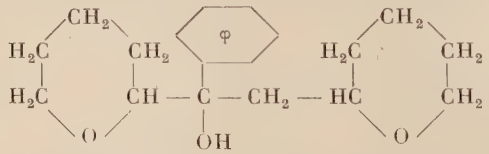


Même méthode de préparation, à partir de l'acétyl-2 tétrahydrofuranne et du bromure de phénylmagnésium. E_{15} : 152°-153°. Rendement : 79 p. 100.

n_D^{16} : 1,5408 ; d_4^{16} : 1,095. R. M. : tr. : 55,09 ; calc. : 54,98.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 75,50 ; H, 8,35. — Calc. : C, 75,00 ; H, 8,33.

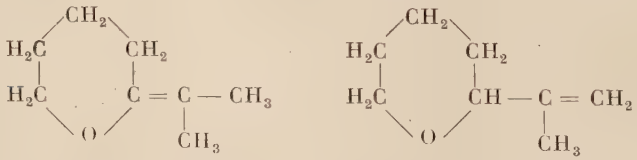
Phényl-6 diépoxy-1.5, 8.12 dodécanol-6 ($C_{18}H_{26}O_3$) :



Même méthode de préparation, à partir de la diépoxy-1.5, 8.12 dodécanone-6 et du bromure de phénylmagnésium. E_{20} : 200°-220°. F : 102° (alcool à 75 p. 100). Rendement : 74 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 74,50 ; H, 8,95. — Calc. : C, 74,48 ; H, 8,97.

Déshydratation du méthyl-2 époxy-3.7 heptanol-2. — **Méthyl-2 époxy-3.7 heptène-2 et méthyl-2 époxy-3.7 heptène-1** ($C_8H_{14}O$) :



Dans un ballon à distiller de 100 cm³, on introduit 43 g de méthyl-2 époxy-3.7 heptanol-2 et 4,3 g de SO_4Cu anhydre ; en chauffant très doucement au début, puis en augmentant progressivement le chauffage, on recueille entre 75° et 150°, en 4 heures, 30 g d'un mélange d'eau et d'un produit organique.

La couche supérieure est décantée et lavée avec une solution diluée de CO_3Na_2 et les couches aqueuses sont épuisées à l'éther. Les extraits organique et éthérés sont joints et séchés sur SO_4Na_2 fraîchement calciné.

Après 48 heures, on distille l'éther au B.-M., sous pression normale et les dernières traces d'eau sont enlevées par distillation azéotropique avec 25 cm³ de benzène, puis on recueille sous 770 mm :

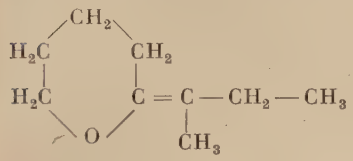
3,8 g à une température inférieure à 145°. — 19 g entre 145° et 150°. — 2,1 g au-dessus de 150°.

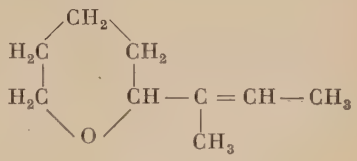
Fraction 145°-150° (60 p. 100 de méthyl-2 époxy-3.7 heptène-2).

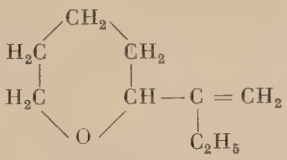
n_D^{13} : 1,4540; d_4^{13} : 0,898. R. M. : tr. : 38,02; calc. : 38,12.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,35; H, 10,50. — Calc. : C, 76,19; H, 11,11.

Déshydratation du méthyl-3 époxy-4.8 octanol-3. — Mélange de méthyl-6 époxy-1.5 octène-5, de méthyl-6 époxy-1.5 octène-6 et d'éthyl-2 époxy-3 7 heptène-1 ($C_9H_{16}O$) :





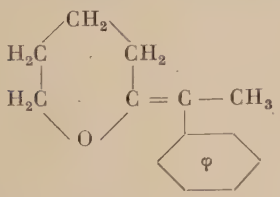


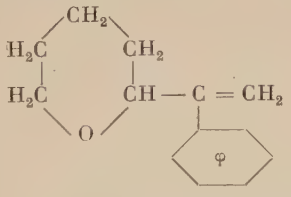
E_{11} : 53°-60°. Rendement : 56 p. 100 (52 p. 100 de méthyl-6 époxy-1.5 octène-5).

n_D^{21} : 1,4550; d_4^{21} : 0,893. R. M. : tr. : 42,53; calc. : 42,74.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,50; H, 11,35. — Calc. : C, 77,14; H, 11,43.

Déshydratation du phényl-2 époxy-3.7 heptanol-2 — Phényl-2 époxy-3.7 heptène-2 et phényl-2 époxy-3.7 heptène-1 ($C_{13}H_{16}O$) :





Eb_{19} : 151°-152°. Rendement : 70 p. 100 (30 p. 100 de phényl-2 époxy-3.7 heptène-2).

n_D^{16} : 1,5466; d_4^{16} : 1,041. R. M. : tr. : 57,22; calc. : 57,41.

Anal. : Tr. p. 100; C, 82,10; H, 8,80. — Calc. : C, 82,98; H, 8,51.

CHAPITRE III

Préparation d'alcools secondaires et tertiaires α-acétyléniques : Étude de leur déshydratation.

Les alcools secondaires et tertiaires α-acétyléniques ont été préparés, ces derniers temps, par action directe d'un dérivé acétylénique vrai sur les aldéhydes et les cétones, soit que l'on sode l'acétylénique ou la cétone par NH_2Na ([46]), soit que l'on utilise la potasse comme agent de condensation ([47]) ; la réaction est effectuée dans le tétrahydrofuranne ou le diméthylformamide comme solvant.

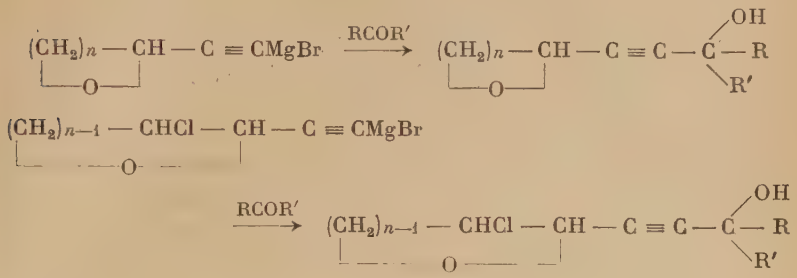
Ces méthodes, et spécialement celle qui utilise la potasse, appliquées à la condensation simple de l'acétone avec l'éthynyl-2 tétrahydropyranne n'ont pas donné les résultats attendus.

La meilleure voie d'accès semble être celle de la condensation d'un magnésien acétylénique, préparé à partir de l'acétylénique vrai, avec les aldéhydes et les cétones. Récemment, H. Normant et T. Cuvigny ([48]) ont préparé les magnésiens acétyléniques à partir d'halogéno-1 acétyléniques, en utilisant comme solvant le tétrahydrofuranne ou des polyéthers du type $RO — (CH_2)_2 — O — (CH_2)_2 — OR$; cette élégante méthode n'était pas utilisable pour nos dérivés acétyléniques vrais tétrahydropyranniques et tétrahydrofuranniques. En effet, le seul dérivé halogéno-1 acétylénique facilement accessible est l'iodure que l'on prépare à partir du dérivé magnésien lui-même. Quant au dérivé bromé, préparé par action de l'hypobromite de soude sur le dérivé acétylénique vrai, il ne peut être obtenu avec un assez bon rendement.

Nous avons alors utilisé l'ancienne méthode de Iotsitch ([49]) modifiée par Krœger et Niewland ([50]). La double décomposition entre le magnésien saturé du bromure d'éthyle et le dérivé acétylénique vrai s'effectue de la manière suivante : la quantité calculée du dérivé acétylénique, dissous dans l'éther anhydre, est ajoutée à un excès de bromure d'éthylmagnésium fraîchement préparé ; la solution est ensuite chauffée à reflux jusqu'à cessation du dégagement d'éthane. Les magnésiens acétyléniques sont obtenus avec un rendement de 90 p. 100 ; ils se pré-

([46]) Locquin et S. Wouseng, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 597.
([47]) W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.*, 1957, **2**, 819.
([48]) H. Normant et T. Cuvigny, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, **11-12**, 1447.
([49]) Iotsitch, *J. russ. phys. chem. Soc.*, 1902, **34**, 100.
([50]) Kroeger et Niewland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1861.

sentent sous forme d'une masse très dure insoluble dans l'éther. La condensation avec les aldéhydes et les cétones ne souffre alors aucune difficulté, à condition d'opérer cette condensation à température ambiante : le magnésien acétylénique s'attaque alors très régulièrement :

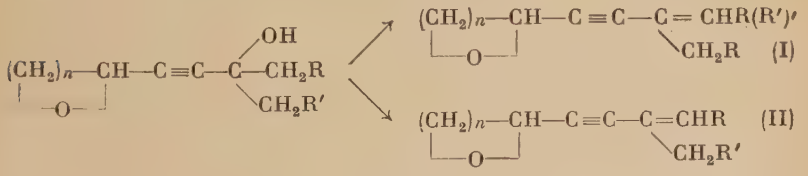


$n = 3$ ou 4.

Nous avons utilisé les aldéhydes éthylique et butylique, l'acétone, la méthyléthylcétone et la benzophénone. Leur action a porté spécialement sur le magnésien de l'éthynyl-2 tétrahydropyranne plus accessible que les autres dérivés décrits dans la première partie de notre travail, et avec lesquels nous n'avons opéré que quelques condensations.

Cependant, les alcools secondaires obtenus par condensation avec les aldéhydes sont très difficiles à purifier : les analyses ne sont pas satisfaisantes ; nous nous sommes borné à les préparer sans établir leurs propriétés.

a) La déshydratation des alcools tertiaires α-acétyléniques nous a permis d'obtenir des énynes conjugués. Pour éviter une trop grande acidité, nous avons utilisé, comme catalyseur de déshydratation, l'acide paratoluènesulfonique, suivant la méthode de A. Babayan ([51]). C'est ainsi d'ailleurs que Y. S. Zalkind et E. F. Zeberg ([52]) ont déshydraté le méthyldiphénéthynylcarbinol en bisphénéthynyléthylène non symétrique. Le solvant utilisé est le benzène ou le toluène et l'eau est recueillie dans un séparateur de Dean et Stark :



$n = 3$ ou 4.

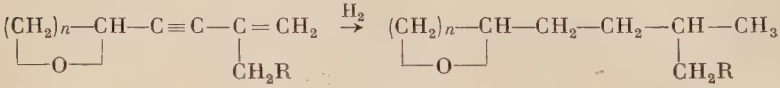
([51]) A. Babayan, *J. gen. Chem.* (U.R.S.S.), 1939, **9**, 1410.
([52]) Y. S. Zalkind et E. F. Zeberg, *J. gen. Chem.* (U.R.S.S.), 1940, **10**, 1798.

Si $R = R' = H$, la déshydratation se fait sans ambiguïté ; le spectre infra-rouge indique les valeurs suivantes : $\nu = 2\,200$ cm^{-1} pour la liaison acétylénique et $\nu = 1\,610$ cm^{-1} pour la liaison éthylénique terminale.

Si $R = H$ et $R' = CH_3$, les 2 formes (I) et (II) peuvent *à priori* être obtenues. Le spectre infra-rouge montre encore une fréquence $\nu = 2\,200$ cm^{-1} (liaison acétylénique) et la fréquence $\nu = 1\,610$ cm^{-1}, ce qui tend à prouver que, seul, le groupement CH_3 participe à la réaction de déshydratation.

Quelques applications de ces déshydratations ont été faites avec les cycles β-chlorés. Les résultats sont comparables.

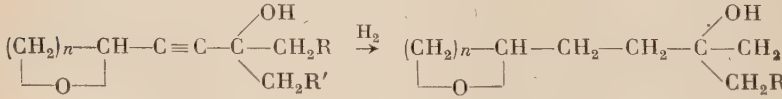
Les énynes conjugués absorbent catalytiquement l'hydrogène en présence de nickel de Raney et sous pression normale. Pour les dérivés non chlorés, la fixation d'hydrogène est totale et les produits obtenus sont les alcoyl-2 tétrahydropyrannes et tétrahydrofurannes. Les spectres infra-rouges des dérivés d'hydrogénation ne montrent la présence d'aucune liaison multiple :



$n = 3$ ou 4.

Avec les dérivés hétérocycliques β-chlorés, la fixation d'hydrogène n'est plus aussi simple. Il semble y avoir sélectivité ou même impassibilité. Ce phénomène a été constaté par Tuot et Guyard ([53]) dans l'hydrogénation de diènes acétyléniques, où ces auteurs isolent tous les stades d'hydrogénation, depuis le triène conjugué jusqu'au dérivé saturé. Pour notre part, nous n'avons pu isoler aucun produit défini.

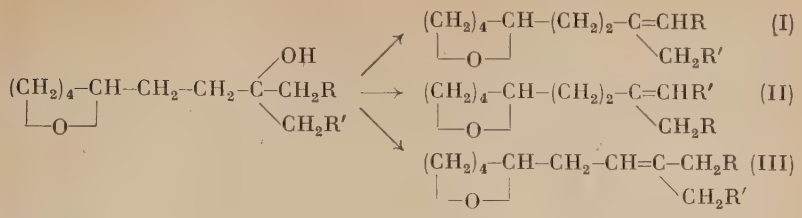
b) Les alcools tertiaires α-acétyléniques non chlorés, en présence de nickel de Raney, absorbent deux molécules d'hydrogène par molécule d'alcool. La triple liaison est facilement saturée :



Nous n'avons utilisé que les dérivés pour lesquels $n = 4$.

Les alcools tertiaires ainsi obtenus ont été déshydratés en présence d'acide paratoluènesulfonique, en solution dans le toluène. Le résultat dépend de la nature des radicaux liés au carbone tertiaire.

([53]) Tuot et Guyard, *Comptes Rendus*, 1947, **225**, 809.



Si R = R′ = H, les composés (I) et (II) sont identiques. Le spectre infra-rouge indique, pour la double liaison, 2 fréquences $\nu = 1\,642\ cm^{-1}$ (double liaison terminale) et $1\,670\ cm^{-1}$ (double liaison interne). Les intensités de transmission sont identiques, ce qui indique que les composés (I) et (III) se forment en quantités identiques.

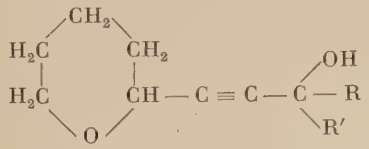
Si R = H et R′ = CH_3, les 3 schémas de déshydratation sont possibles. Les intensités de transmission du spectre infra-rouge indiquent que les 3 composés se forment avec des pourcentages différents. La bande $\nu = 1\,662\ cm^{-1}$ (double liaison dans la chaîne) est beaucoup plus importante que la bande $\nu = 1\,642\ cm^{-1}$ (double liaison en bout de chaîne). Mais, par des moyens chimiques, le pourcentage de chaque forme est assez difficile à calculer.

Bien entendu, si R = R′ = C_6H_5, aucune difficulté ne se présente à l'identification du composé obtenu.

Tous les dérivés éthyléniques obtenus peuvent être, à leur tour, hydrogénés sous pression normale, en présence de nickel de Raney. Les constantes des alcoyl-2 tétrahydropyrannes sont les mêmes que celles des dérivés obtenus par hydrogénation des énynes de même structure.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dialcoyl-1 1 époxy-4 8 octyne-2 ol-1 :



Dans un ballon d'un litre à 2 tubulures, muni d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à brome, on prépare M/3 de bromure d'éthylmagnésium (*). Après addition complète, on chauffe une 1/2 heure à reflux de l'éther.

Sans laisser refroidir, on ajoute goutte à goutte, en agitant, M/5 d'éthynyl-2 tétrahydropyranne. Puis on chauffe au B.-M. à reflux du

(*) Le solvant utilisé est l'éther anhydre, mais la condensation avec la benzophénone se fait dans le tétrahydrofuranne.

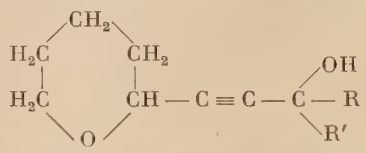
solvant pendant 1 heure, pour chasser l'éthane. Le magnésien se présente sous forme d'une masse compacte, parfois très dure, insoluble dans l'éther.

On ajoute alors assez rapidement, à température ambiante, en agitant dès que possible, 3 M/4 de cétone ou d'aldéhyde. Après addition totale, on chauffe au B.-M., à reflux du solvant, durant 2 heures.

Après une nuit de repos, on ajoute, avec précautions, 60 cm³ d'une solution saturée de $ClNH_4$, puis 100 cm³ d'eau. On décante la couche éthérée et reprend la couche aqueuse à l'éther. Les extraits éthérés sont joints à la couche principale et le tout est séché sur SO_4Na_2.

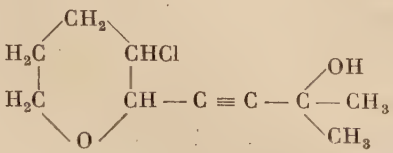
L'éther est distillé, après 48 heures et le résidu est rectifié sous pression réduite ou recristallisé.

Nous avons rassemblé, dans le tableau suivant, les constantes et analyses des alcools secondaires et tertiaires α-acétyléniques :



R	R′	Formule brute	E_{mm}	Fnst. (Maq.)	Rdt p. 100	n_D^t	d_4^t	Analyse C p. 100 Tr.	Analyse C p. 100 Calc.	Analyse H p. 100 Tr.	Analyse H p. 100 Calc.
Méthyl	Méthyl	$C_{10}H_{16}O_2$	126^0_{13}	—	86	$1,4788^{15}$	$0,993^{15}$	71,30	71,43	9,50	9,52
Méthyl	Éthyl	$C_{11}H_{18}O_2$	129^0_{10}	—	86	$1,4818^{15}$	$0,993^{15}$	71,90	72,53	9,70	9,89
Phényl	Phényl	$C_{20}H_{20}O_2$	—	152°	79	—	—	81,90	82,19	6,82	6,85
H	Méthyl	$C_9H_{14}O_2$	142^0_{21}	—	65	$1,4821^{18}$	$1,027^{18}$	68,90	70,13	9,10	9,09
H	Propyl	$C_{11}H_{18}O_2$	146^0_{12}	—	50	$1,4700^{14}$	$0,982^{14}$	69,60	72,53	10,35	9,89

Méthyl-2 chloro-6 époxy-5.9 nonyne-3 ol-2 ($C_{10}H_{15}ClO_2$) :

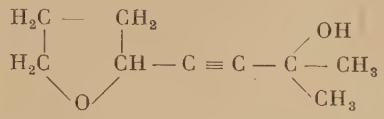


Même technique, à partir d'éthynyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne et d'acétone. E_{14} : 155°-156°. Rendement : 48 p. 100.

n_D^{16} : 1,4970 ; d_4^{16} : 1,128. R. M. : tr. : 52,53 ; calc. : 52,21.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 59,05 ; H, 7,33 ; Cl, 17,65. — Calc. : C, 59,26 ; H, 7,41 ; Cl, 17,53.

Méthyl-2 époxy-5.8 octyne-3 ol-2 ($C_9H_{14}O_2$) :

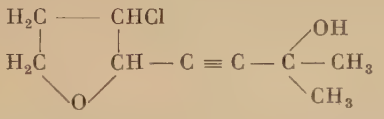


Même technique, à partir d'éthynyl-2 tétrahydrofuranne et d'acétone. E_{14} : 122°-123°. Rendement : 74 p. 100.

n_D^{19} : 1,4770 ; d_4^{19} : 1,007. R. M. : tr. : 43,20 ; calc. : 42,73.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 69,80 ; H, 8,40. — Calc. : C, 70,13 ; H, 9,09.

Méthyl-2 chloro-6 époxy-5.8 octyne-3 ol-2 ($C_9H_{13}ClO_2$) :

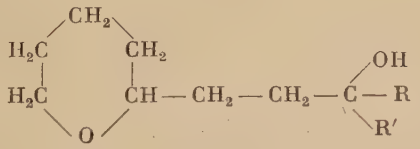


Même technique, à partir d'éthynyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne et d'acétone. E_{15} : 142°-143°. Rendement : 70 p. 100.

n_D^{16} : 1,4920 ; d_4^{16} : 1,136. R. M. : tr. : 48,12 ; calc. : 47,60.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 57,35 ; H, 7,00 ; Cl, 19,05. — Calc. : C, 57,29 ; H, 6,90 ; Cl, 18,84.

Dialcoyl-1.1 époxy-4.8 octanol-1 :



La technique d'hydrogénation utilisée est celle décrite par Vavon, Dulou et Lozach ([54]).

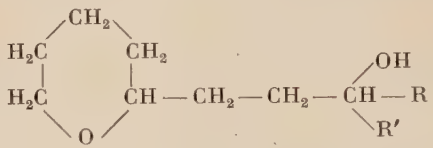
On soumet à l'hydrogénation M/7 de dialcoyl-1.1 époxy-4.8 octyne-2 ol-1 dissous dans 100 cm³ d'acétate d'éthyle en présence de 10 g de nickel de Raney. La quantité théorique d'hydrogène est absorbée en

([54]) VAVON, DULOU et LOZACH, *Manipulations de Chimie organique*. Paris, Masson et Cie, 1946, 234.

30 à 40 minutes. Le mélange s'échauffe fortement au cours de l'addition.

Le nickel est ensuite filtré et lavé soigneusement avec l'acétate d'éthyle bouillant. Après avoir chassé le solvant au B.-M., on distille le résidu sous pression réduite ou on recristallise.

Nous avons réuni, dans un tableau, les constantes et les analyses des dialcoyl-1.1 époxy-4.8 octanol-1.



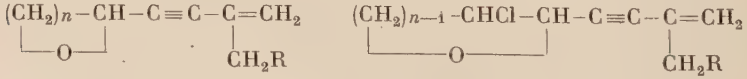
R	R′	Formule brute	E_{mm}	Fin t. (Maq.)	Rdt p. 100	n_D^t	d_4^t	Analyse C p. 100 Tr.	Analyse C p. 100 Calc.	Analyse H p. 100 Tr.	Analyse H p. 100 Calc.
Méthyl	Méthyl	$C_{10}H_{20}O_2$	115^0_{14}	—	82	$1,4628^{14}$	$0,956^{14}$	70,05	69,77	11,65	11,63
Méthyl	Éthyl	$C_{11}H_{22}O_2$	124^0_{13}	—	72	$1,4668^{16}$	$0,961^{16}$	70,35	70,97	11,80	11,83
Phényl	Phényl	$C_{26}H_{24}O_2$	—	86°	90	—	—	80,85	81,08	8,25	8,11

Déshydratation des alcools tertiaires α-acétyléniques. — Méthode générale. — Dans un ballon de 250 cm³, muni d'un séparateur de Dean et Starck surmonté d'un réfrigérant à reflux, on place M/10 d'alcool acétylénique, 100 cm³ de toluène anhydre et 2 g d'acide paratoluène sulfonique.

On chauffe à reflux du toluène jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'eau, ce qui demande environ 4 heures. La solution toluénique, après refroidissement, est lavée successivement avec une solution à 10 p. 100 de CO_3Na_2, puis à l'eau et enfin séchée sur SO_4Na_2.

On chasse le toluène, puis on distille le résidu sous pression réduite.

Nous avons rassemblé, dans le tableau suivant, les constantes et les analyses des énynes obtenus :

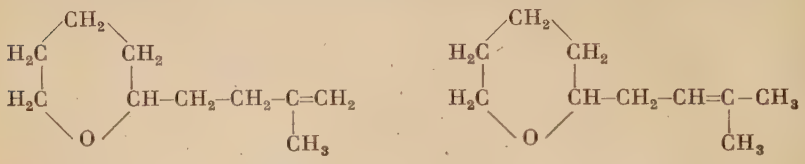


(I) $n = 3$ ou 4. (II)

Groupe	n	R	Formule brute	E_{mm}	Rdt p. 100	n_D^t	d_4^t	ΔRM	Analyse					
									C p. 100		H p. 100		Cl p. 100	
									Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.
(I)	4	H	$C_{10}H_{14}O$	101^{0}_{22}	67	$1,4910^{21}$	$0,929^{21}$	1,42	79,80	80,00	9,05	9,33	—	—
		CH_3	$C_{11}H_{16}O$	102^{0}_{13}	59	$1,4942^{17}$	$0,929^{17}$	1,45	79,70	80,49	9,65	9,76	—	—
	3	H	$C_9H_{12}O$	89^{0}_{21}	63	$1,4919^{19}$	$0,934^{19}$	1,52	79,10	79,41	8,90	8,82	—	—
(II)	1	H	$C_{10}H_{13}ClO$	122^{0}_{14}	61	$1,5115^{15}$	$1,077^{15}$	1,15	65,05	65,04	7,30	7,05	19,30	19,24
	3	H	$C_9H_{11}ClO$	105^{0}_{14}	61	$1,5075^{16}$	$1,079^{16}$	1,49	63,40	63,34	6,60	6,45	20,95	20,82

Déshydratation des alcools tertiaires saturés. — Le mode opératoire est le même que pour les alcools α-acétyléniques.

Déshydratation du méthyl-2 époxy-5.9 nonanol-2. — Mélange de méthyl-2 époxy-5.9 nonène-1 et de méthyl-2 époxy-5.9 nonène-2 ($C_{10}H_{18}O$) :

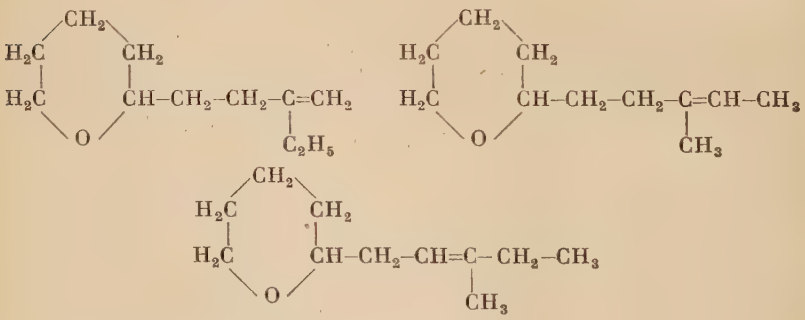


E_{12} : 78°-79°. Rendement : 77 p. 100.

$n_D^{15,5}$: 1,4620 ; $d_4^{15,5}$: 0,889. R. M. : tr. : 47,60 ; calc. : 47,36.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 77,85 ; H, 11,75. — Calc. : C, 77,92 ; H, 11,69.

Déshydratation du méthyl-3 époxy-6.10 décanol-3. — Mélange d'éthyl-2 époxy-5 9 nonène-1, de méthyl-3 époxy-6.10 décène-2 et de méthyl-3 époxy-6.10 décène-3 ($C_{11}H_{20}O$) :

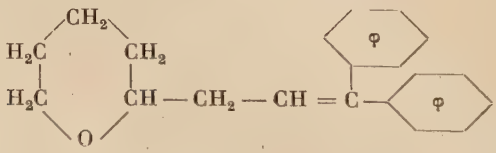


E_{16} : 99°-100°. Rendement : 89 p. 100.

n_D^{14} : 1,4641 ; d_4^{14} : 0,889. R. M. : tr. : 52,18 ; calc. : 52,54.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 78,85 ; H, 12,20. — Calc. : C, 78,57 ; H, 11,90.

Diphényl-1.1 époxy-4.8 octène-1 ($C_{20}H_{22}O$) :

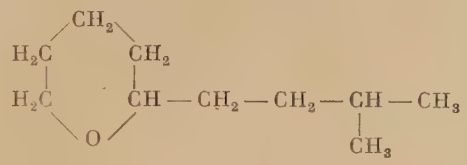


Obtenu par déshydratation du diphényl-1.1 époxy-4.8 octanol-1. E_2 : 181°-182°. Rendement : 44 p. 100.

n_D^{14} : 1,5890 ; d_4^{14} : 1,053. R. M. : tr. : 88,95 ; calc. : 86,33. Δ R. M. : 2,62.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 85,35 ; H, 7,65. — Calc. : C, 86,33 ; H, 7,91.

Méthyl-8 époxy-1.5 nonane ($C_{10}H_{20}O$) :



1° Par hydrogénation du méthyl-2 époxy-5.9 nonène-1 yne-3. — On soumet à l'hydrogénation, 7,5 g (M/20) de méthyl-2 époxy-5.9 nonène-1 yne-3 dissous dans 50 cm³ d'acétate d'éthyle, avec 5 g de nickel de Raney. On absorbe, en 30 minutes, la quantité théorique d'hydrogène. Après traitements habituels, on recueille sous 17 mm.

0,5 g à température inférieure à 79°. — 5 g entre 79° et 81°. — 1 g au-dessus de 81°.

Par rectification de la portion principale, on isole 4,3 g d'un liquide limpide bouillant à 80° sous 17 mm.

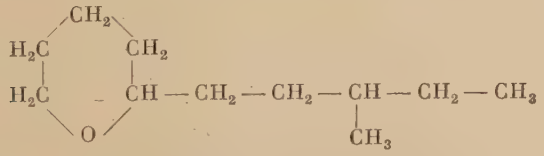
n_D^{20} : 1,4378 ; d_4^{20} : 0,854. R. M. : tr. : 47,92 ; calc. : 47,82.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,90 ; H, 12,60. — Calc. : C, 76,92 ; H, 12,82.

2° Par hydrogénation du mélange de méthyl-2 époxy-5.9 nonène-1 et de méthyl-2 époxy-5.9 nonène-2. — Même technique. E_{19} : 81°-82°. Rendement : 71 p. 100.

n_D^{18} : 1,4390 ; d_4^{18} : 0,856.

Méthyl-8 époxy-1.5 décane ($C_{11}H_{22}O$) :



1° Par hydrogénation de l'éthyl-2 époxy-5.9 nonène-1 yne-3. — Technique décrite ci-dessus. E_{18} : 99°. Rendement : 80 p. 100.

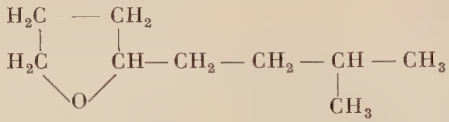
n_D^{24} : 1,4430 ; d_4^{24} : 0,857. R. M. : tr. : 52,58 ; calc. : 52,44.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 77,70 ; H, 12,65. — Calc. : C, 77,65 ; H, 12,94.

2° **Par hydrogénation du mélange venant de la déshydratation du méthyl-3 époxy-6.10 décanol-3.** — Même technique. E_{20} : 101°-102°. Rendement : 80 p. 100.

n_D^{18} : 1,4450 ; d_4^{18} : 0,860.

Méthyl-7 époxy-1.4 octane ($C_9H_{18}O$) :



On le prépare par hydrogénation catalytique du méthyl-2 époxy-5.8 octène-1 yne-3. E_{27} : 79°-80°. Rendement : 83 p. 100.

$n_D^{24,5}$: 1,4290 ; $d_4^{24,5}$: 0,846. R. M. : tr. : 43,34 ; calc. : 43,20.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,30 ; H, 12,05. — Calc. : C. 76,06 ; H, 12,67.

CHAPITRE IV

Hydrogénation des dérivés acétyléniques. Ouverture des cycles par l'anhydride acétique.

Les catalyseurs d'hydrogénation des liaisons acétyléniques sont des métaux très divers comme : Cu, Ni, Pt, Pd. Mais leur domaine d'activité n'est pas toujours semblable : tandis que le platine ou le nickel de Sabatier conduisent presque uniquement au dérivé saturé, l'action du fer Raney ([55]) ou du palladium de Lindlar ([56]) s'arrête au stade éthylénique.

Grâce aux résultats de nombreux travaux, on sait aujourd'hui que le nickel de Raney, facile à préparer ([57]) et à conserver, permet, suivant les conditions, d'obtenir sélectivement l'un ou l'autre stade d'hydrogénation.

([55]) R. Paul et G. Hilly, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **1**, 218.
([56]) M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, **4**, 539.
([57]) R. Paul *Bull. Soc. Chim.*, 1940, **4-5-6**, 296.

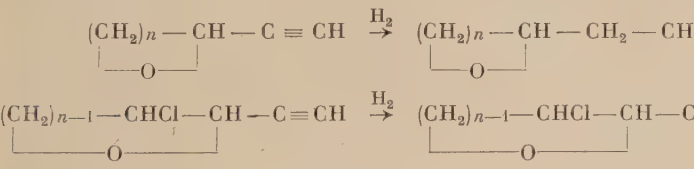
G. Dupont ([58]) a spécialement montré que le nickel de Raney permettait l'hydrogénation des triples liaisons à température ordinaire et sous pression normale. La réaction s'opère en deux temps : une molécule d'hydrogène se fixe d'abord sur la triple liaison et ce n'est que lorsque celle-ci a totalement disparu que la deuxième molécule d'hydrogène sature la double liaison ainsi apparue. Ce phénomène confère au catalyseur une quasi-sélectivité. Pour s'arrêter pratiquement au stade éthylénique, il suffit d'interrompre l'hydrogénation un peu avant l'absorption d'une molécule d'hydrogène, car il est plus facile de séparer le dérivé éthylénique de l'acétylénique que du saturé.

Ce même auteur fait encore remarquer que, du point de vue stéréochimique, les dérivés éthyléniques obtenus avec le nickel de Raney ont la structure « cis », comme ceux préparés avec le palladium de Bourguel.

Quelques auteurs signalent, dans leurs travaux, des essais fructueux de semi-hydrogénation par le nickel de Raney ; c'est ainsi que A. Vallette ([59]) a réduit le butynediol en cis-butènediol, à la condition expresse que les réactifs soient parfaitement anhydres.

Nous avons alors utilisé le nickel de Raney pour réaliser soit l'hydrogénation totale, soit la semi-hydrogénation de nos dérivés acétyléniques.

a) L'hydrogénation totale a d'abord été appliquée aux dérivés acétyléniques vrais, chlorés ou non :



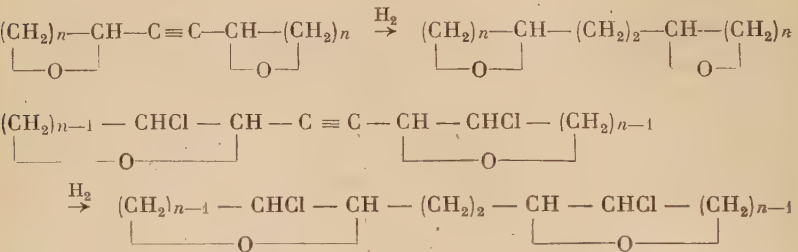
$n = 3$ ou 4.

Les constantes des éthyl-2 tétrahydropyranne et tétrahydrofuranne ainsi obtenus sont en bon accord avec celles décrites dans la littérature. L'hydrogénation des éthynyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne et tétrahydrofuranne devait nous permettre de déterminer si le groupement « éthynyl » est en position cis ou trans par rapport au « chlore », ou si l'on a un mélange des 2 isomères. En effet, on sait que l'hydrogénation catalytique ne modifie pas les positions respectives des 2 groupements et l'on connaît parfaitement les isomères cis et trans des éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne ([11]) et tétrahydrofuranne ([60]).

([58]) G. Dupont, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **3**, 1030.
([59]) A. Vallette, *Ann. Chim.*, 1948, **3**, 644.
([60]) L. Crombie et S. H. Harper, *J. Chem. Soc.*, 1950, 1714.

Nous constatons alors que l'éthynyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne est uniquement sous forme trans et que la forme trans de l'éthynyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne est très largement prédominante. Ceci semble confirmé par le fait que, dans l'action des magnésiens acétyléniques sur le dichloro-2.3 tétrahydropyranne, O. Riobé ([13]) n'obtient qu'un seul isomère dont il n'a d'ailleurs pas donné la composition stéréochimique.

Nous avons ensuite essayé l'hydrogénation totale sur les dérivés acétyléniques disubstitués chlorés ou non ; les composés saturés sont obtenus sans difficulté :



$n = 3$ ou 4.

b) La semi-hydrogénation des dérivés acétyléniques vrais non chlorés conduit au vinyl-2 tétrahydropyranne et au vinyl-2 tétrahydrofuranne, dont les constantes sont en bon accord avec celles données par J. Ficini ([15]). Les faibles écarts sur les indices de réfraction sont sans doute dus à la présence de traces de composés saturés difficiles à éviter dans les conditions opératoires utilisées uniquement pour l'obtention de ces dérivés.

La semi-hydrogénation des dérivés acétyléniques disubstitués non chlorés, ne souffre aucune difficulté, et les dérivés éthyléniques obtenus additionnent une molécule de brome, sans aucun dégagement de BrH, dans les mêmes conditions que les alcoyl-2 dihydro-5.6 α-pyrannes ([11]). Les dibromures obtenus sont très stables : l'un est cristallisé et l'autre est un liquide visqueux qui distille, sans décomposition notable.

Les essais, délicats et peu nets, de semi-hydrogénation des dérivés acétyléniques mono et disubstitués chlorés, ne nous permettent pas de décrire ces travaux.

c) Sur quelques dérivés totalement hydrogénés, nous avons essayé les réactions classiques d'ouverture des cycles, soit celle d'un cycle chloré par les métaux alcalins, soit celle d'un cycle non chloré par l'anhydride acétique.

La méthode d'ouverture du cycle chloré par le sodium, qui avait permis de préparer les alcools β et γ-éthyléniques à partir des alcoyl-2 chloro-3 tétrahydrofurannes ([14]) et tétrahydropyrannes ([11]), s'est avérée

infructueuse avec le diépoxy-1.5, 8.12 dichloro-4.9 dodécane, que l'on utilise comme solvant réactionnel l'éther ou le tétrahydrofuranne. Ceci est d'autant plus curieux que M. F. Ansell et D. A. Thomas ([61]) indiquent qu'ils ont préparé, de cette manière, un diol diénique à partir du diépoxy-1.5, 10.14 dichloro-4.11 tétradécane. De même, les essais d'ouverture par l'alliage sodium-potassium et le phényl-sodium n'ont pas donné de meilleurs résultats.

Nous avons été plus heureux pour l'ouverture du cycle non chloré par l'anhydride acétique. On sait que le cycle tétrahydropyrannique s'ouvre, sous l'action de l'anhydride acétique, en présence de 1 p. 100 de Cl_2Zn fraîchement fondu ([10]). Les alcoyl-2 tétrahydropyrannes donnent : un diacétate-1.5 :

$$\underset{\text{O}}{(CH_2)_4 - CH - CH_2R} \rightarrow CH_3COO - (CH_2)_4 - \underset{OCOCH_3}{CH} - CH_2R$$

et un acétate d'alcool éthylénique 1.4 ou 1.5 :

$$\underset{\text{O}}{(CH_2)_4 - CH - CH_2R} \rightarrow \begin{cases} CH_3COO - (CH_2)_3 - CH = CH - CH_2R \\ CH_3COO - (CH_2)_4 - CH = CH - R. \end{cases}$$

Les diacétates peuvent être transformés en diols par saponification à l'aide de baryte ou par alcoolyse avec 8 fois la quantité théorique de méthanol renfermant 1 p. 100 de HCl gazeux ([62]).

Appliquée au diépoxy-1.5, 8.12 dodécane, l'action de l'anhydride acétique, en tube scellé, conduit théoriquement à un mélange de polyacétates saturés ou mono et diéthyléniques (voir tableau).

Les indices d'acétyle, calculés sur les diverses fractions de distillation, donnent une idée de la réaction et confirment la présence de divers polyacétates.

Dans l'impossibilité de séparer correctement ces produits, le mélange a été soumis à l'hydrogénation sous pression en présence de nickel de Raney. La séparation des diverses fractions est ainsi plus aisée et nous avons isolé le diacétate du dodécanediol-1.12 et le triacétate du dodécanetriol-1.5.12. Le passage du diacétate au dodécanediol-1.12 a été effectué simplement par saponification à l'aide d'une solution hydroalcoolique de potasse. Le point de fusion du dodécanediol-1.12 ainsi obtenu est en excellent accord avec celui donné par la littérature. Par contre, après saponification du triacétate, nous n'avons pu encore isoler le triol correspondant.

([61]) M. F. Ansell et D. A. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1957, 3302.
([62]) R. Paul, *Comptes Rendus*, 1941, **212**, 398.

CH3COO — (CH2)4 — CH — (CH2)2 — CH — (CH2)4OCOCH3
OCOCH3 OCOCH3
CH3COO — (CH2)4 — CH = CH — CH2 — CH — (CH2)4OCOCH3
OCOCH3
CH3COO — (CH2)3 — CH = CH — (CH2)2 — CH — (CH2)4OCOCH3
OCOCH3
(CH2)4 — CH — (CH2)2 — CH — (CH2)4
O O
CH3COO — (CH2)4 — CH = CH — CH = CH — (CH2)4 — OCOCH3
CH3COO — (CH2)3 — CH = CH — (CH2)2 — CH = CH — (CH2)3OCOCH3
CH3COO — (CH2)3 — CH = CH — CH2 — CH = CH — (CH2)4OCOCH3

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Technique générale d'hydrogénation (Semi-hydrogénations comprises). — Toutes les hydrogénations catalytiques sont effectuées dans une fiole à vide en pyrex, hermétiquement fermée à sa partie supérieure ([54]). Pour M/10 de dérivé acétylénique, la fiole sera de 250 cm³, et on utilisera 5 g de nickel de Raney, bien lavé préalablement avec le solvant. Pour les dérivés acétyléniques vrais, ce solvant est l'alcool méthylique ; pour les dérivés acétyléniques disubstitués, on emploie l'acétate d'éthyle. La tubulure latérale de la fiole à vide est branchée sur un réservoir d'hydrogène à pression normale. La quantité d'hydrogène fixée est théorique. On filtre ensuite et lave soigneusement le nickel avec de l'éther anhydre dans le cas des dérivés acétyléniques vrais, ou avec de l'acétate d'éthyle bouillant dans le cas des dérivés acétyléniques disubstitués. On chasse ensuite le solvant, puis on distille.

Hydrogénation totale des dérivés acétyléniques vrais :

(I) $(CH_2)_n\begin{array}{l}-CH-CH_2-CH_3\\ \quad\ \ O\end{array}$ (II) $(CH_2)_{n-1}\begin{array}{l}-CHCl-CH-CH_2-CH_3.\\ \quad\quad\quad\ \ O\end{array}$

Groupe	n	Formule brute	E_{mm}	Rdt p. 100	n_D^t		d_4^t		Références
					Tr.	Littér.	Tr.	Littér.	
I	4	$C_7H_{14}O$	128^0_{763}	80	$1{,}4268^{20}$	$1{,}4288^{15}$	$0{,}861^{20}$	$0{,}865^{15}$	(32)
I	3	$C_6H_{12}O$	109^0_{760}	80	$1{,}4147^{19}$	$1{,}4190^{11}$	$0{,}857^{19}$	$0{,}866^{11}$	(63)
II	4	$C_7H_{13}ClO$	72^0-75^0_{22}	50	$1{,}4559^{21}$	Trans $1{,}4559^{20}$	$1{,}035^{21}$	Trans $1{,}032^{20}$	(11)
II	3	$C_6H_{11}ClO$	150^0_{760}	63	$1{,}4430^{26}$	Trans $1{,}4463^{20}$	$1{,}050^{26}$	Trans $1{,}058^{20}$	(60)

Hydrogénation totale des dérivés acétyléniques disubstitués :

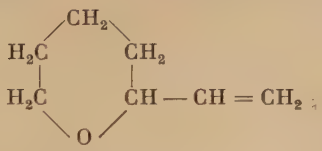
(I) $(CH_2)_n\begin{array}{l}-CH-(CH_2)_2-CH-(CH_2)_n\\ \quad\ \ O\quad\quad\quad\ \ O\end{array}$

(II) $(CH_2)_{n-1}\begin{array}{l}-CHCl-CH-(CH_2)_2-CH-CHCl-(CH_2)_{n-1}.\\ \quad\quad\quad\ \ O\quad\quad\quad\quad\quad\ \ O\end{array}$

([53]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **2**, 331.

Groupe	n	Formule brute	Emm	Finst. (Maq.)	Rdt p. 100	n_D^t	d_4^t	Analyse					
								C p. 100		H p. 100		Cl p. 100	
								Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.
I	4	$C_{12}H_{22}O_2$	132°_{12}	—	90	$1,4711^{19}$	$0,980^{19}$	72,15	72,73	10,90	11,11	—	—
I	3	$C_{10}H_{18}O_2$	122°_{18}	—	85	$1,4648^{16}$	$0,999^{16}$	70,40	70,59	10,90	10,59	—	—
II	4	$C_{12}H_{20}Cl_2O_2$	—	133°	85	—	—	53,25	53,93	7,45	7,49	26,15	26,59
II	3	$C_{10}H_{16}Cl_2O_2$	173°_{18}	—	82	$1,4960^{24}$	$1,220^{24}$	50,45	50,21	6,65	6,69	29,40	29,71

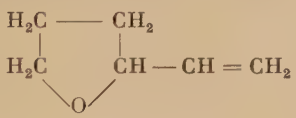
Semi-hydrogénation des dérivés acétyléniques vrais non chlorés. — **Vinyl-2 tétrahydropyranne** (ou époxy-3.7 heptène-1) ($C_7H_{12}O$) :



E_{760} : 131°-132°. Rendement : 70 p. 100.

n_D^{21} : 1,4420 ; d_4^{21} : 0,885. J. Ficini [15] indique : n_D^{20} : 1,4455 ; d_{20}^{20} : 0,887.

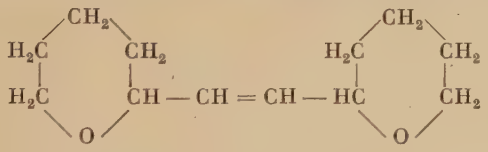
Vinyl-2 tétrahydrofuranne (ou époxy-3.6 hexène-1) ($C_6H_{10}O$) :



E_{760} : 110°-111°. Rendement : 71 p. 100.

n_D^{20} : 1,4333 ; d_4^{20} : 0,895. J. Ficini [15] indique : n_D^{21} : 1,4358 ; d_{21}^{21} : 0,894.

Semi-hydrogénation des dérivés acétyléniques disubstitués non chlorés. — **Cis-diépoxy-1.5, 8.12 dodécène-6** ($C_{12}H_{20}O_2$) :

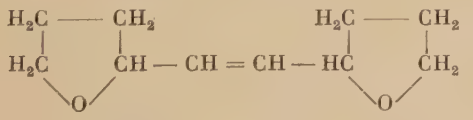


E_{20} : 144°-146°. Rendement : 78 p. 100.

$n_D^{21,5}$: 1,4820 ; $d_4^{21,5}$: 0,992. R. M. : tr. : 56,31 ; calc. : 56,03.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 72,95 ; H, 10,10. — Calc. : C, 73,47 ; H, 10,20.

Cis-diépoxy-1.4, 7.10 décène-5 ($C_{10}H_{16}O_2$) :

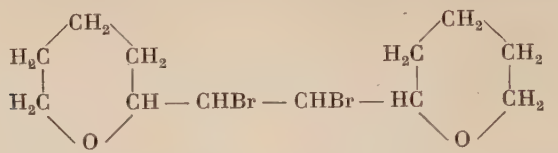


E_{18} : 125°-127°. Rendement : 71 p. 100.

n_D^{19} : 1,4819 ; d_4^{16} : 1,020. R. M. : tr. : 46,94 ; calc. : 46,80.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 70,90 ; H, 9,50. — Calc. : C, 71,43 ; H, 9,52.

Diépoxy-1.5, 8.12 dibromo-6.7 dodécane ($C_{12}H_{20}Br_2O_2$) :



Dans un ballon de 250 cm³ à 2 tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on place 10 g de diépoxy-1.5, 8.12 dodécène-6 et 25 cm³ de CCl_4 anhydre.

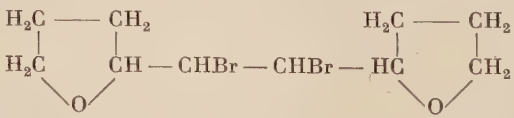
Le ballon est placé dans le mélange glace-sel, et, par l'ampoule à brome, on introduit, en 30 minutes, une solution de 8 g de brome dans 50 cm³ de CCl_4 anhydre. L'addition est réglée de façon que la température du mélange reste toujours inférieure à —5°.

Après addition totale, on laisse reprendre la température ambiante, puis on décolore le faible excès de brome avec une solution diluée de bisulfite de sodium. La couche tétrachlorocarbonique est décantée et séchée sur Cl_2Ca finement broyé.

Après 24 heures, le solvant est distillé sous pression normale. Par passage sous vide, le contenu du ballon se prend en masse. Par recristallisation dans l'alcool à 50 p. 100, on obtient 17 g de cristaux blancs fondant à 122°-123° (Maquenne).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 40,45 ; H, 5,50 ; Br, 44,65. — Calc. : C, 40,45 ; H, 5,62 ; Br, 44,94.

Diépoxy-1.4, 7.10 dibromo-5.6 décane ($C_{10}H_{16}Br_2O_2$) :



Même technique que ci-dessus à partir du diépoxy-1.4, 7.10 décène-5. E_{13} : 185°-187°. Rendement : 51 p. 100.

n_D^{17} : 1,5373 ; d_4^{17} : 1,623. R. M. : tr. : 63,13 ; calc. : 62,80.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 37,50 ; H, 5,10 ; Br, 47,50. — Calc. : C, 36,59 ; H, 4,88 ; Br, 48,78.

Action de l'anhydride acétique sur le diépoxy-1.5, 8.12 dodécane. — Dans un tube de verre en pyrex très épais, on place 13,2 g de diépoxy-1.5, 8.12 dodécane, 20,4 g d'anhydride acétique et 0,13 g de Cl_2Zn fraîchement fondu. Le tube est scellé et chauffé, pendant 15 heures, dans un four électrique, à 200°-220°.

Après refroidissement, le contenu du tube est versé dans 200 cm³ d'eau. La couche supérieure est décantée et la couche aqueuse reprise à l'éther. Les extraits organique et éthérés sont joints et séchés longuement sur SO_4Na_2 fraîchement calciné.

L'éther est distillé sous pression normale, puis on recueille sous 4 mm :

1 g à température inférieure à 170°. — (I) : 4 g entre 170° et 180°. — (II) : 1,2 g entre 180° et 190°. — (III) : 3,5 g entre 190° et 200°. — (IV) : 5,5 g entre 200° et 210°. — (V) : 2,5 g entre 210° et 220°. — 1 g au-dessus de 220°, avec décomposition.

CH_3CO p. 100 : Tr. : (I) : 30,58. — (III) : 32,58. — (V) : 40,14
(II) : 32,00. — (IV) : 37,85.

Calc. : diacétate diéthylénique ($C_{16}H_{26}O_4$) : 30,56 ; triacétate éthylénique ($C_{18}H_{30}O_6$) : 37,73 ; tétracétate ($C_{20}H_{34}O_8$) : 42,78.

Anal. : Tr. p. 100 : (I) : C, 66,25 ; H, 9,05. (IV) : C, 61,20 ; H, 8,35. (V) : C, 60,05 ; H, 8,25. — Calc. pour $C_{16}H_{26}O_4$: C, 68,08 ; H, 9,22 ; pour $C_{18}H_{30}O_6$: C, 63,16 ; H, 8,77 ; pour $C_{20}H_{34}O_8$: C, 59,70 ; H, 8,45.

Hydrogénation du mélange de polyacétates : diacétate du dodécanediol-1.12 ($C_{16}H_{30}O_4$), **triacétate du dodécanetriol-1.5.12** ($C_{18}H_{32}O_6$) :

$CH_3COO—(CH_2)_{12}—OCOCH_3$ $CH_3COO—(CH_2)_7—CH(OCOCH_3)—(CH_2)_4—OCOCH_3$

Dans un autoclave oscillant de 500 cm³, en acier inoxydable, on introduit 44 g du mélange des polyacétates précédents (180°-220° sous 4 mm), 175 cm³ d'alcool absolu et 10 g de nickel de Raney. On absorbe, d'abord à température ambiante, puis entre 25° et 75°, 5,900 litres d'hydrogène.

Le nickel est filtré et lavé à l'alcool. Le solvant chassé par distillation, on recueille sous 20 mm :

3 g à température inférieure à 205°. — (I) : 10,7 g entre 205° et 210°. — (II) : 4,7 g entre 210° et 220°. — (III) : 12,3 g entre 220° et 230°. — (IV) : 6 g au-dessus de 230°.

Portion I. — Diacétate du dodécanediol-1.12 ($C_{16}H_{30}O_4$).

Au bout de quelques minutes, cette portion se prend en masse cristalline blanche. F : 35°-37° (Maquenne). P. Chuit (64) indique pour ce diester. F : 36°. CH_3CO p. 100 : Tr. : 29,88 ; Calc. : 30,07.

(64) P. Chuit, *Helv. Chim. Acta*, 1926, 9, 264.

Portion III. — Triacétate du dodécanediol-1.5.12 ($C_{18}H_{32}O_6$).

n_D^{24} : 1,4489 ; d_4^{24} : 1,023. R. M. : tr. : 90,17 ; calc. : 88,29.

CH_3CO p. 100 : Tr. : 36,92 ; Calc. : 37,50.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 62,95 ; H, 9,35. — Calc. : C, 62,79 ; H, 9,30.

Dodécanediol-1.12 ($C_{12}H_{26}O_2$) :

$$HO-(CH_2)_{12}-OH.$$

Dans un ballon de 250 cm³, muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 5,3 g du diacétate de dodécanediol-1.12, 4,2 g de KOH en plaques, dissous dans 10 cm³ d'eau et 100 cm³ d'alcool.

Le mélange est chauffé 2 heures, à reflux. L'excès de potasse est ensuite neutralisé avec une solution à 25 p. 100 de SO_4H_2. Le diol précipite par addition de 500 cm³ d'eau.

Au bout de 12 heures, le diol est filtré et recristallisé dans l'alcool à 30 p. 100. On accueille ainsi 3 g de cristaux blancs en fines aiguilles fondant à 80°-81° (Maquenne). R. Lespieau ([65]) indique pour le dodécanediol-1.12. F : 80°-81°.

CHAPITRE V

Duplication des dérivés acétyléniques vrais.

Sous l'influence de certains catalyseurs, les dérivés acétyléniques vrais subissent une duplication pour aboutir à des dérivés α-diacétyléniques.

Pour effectuer cette duplication, le dérivé acétylénique vrai peut être transformé en sel cuivreux qui est oxydé ensuite par le ferricyanure de potassium. D'autre part, V. Grignard et H. Perrichon ([66]) font agir l'iode sur un organomagnésien acétylénique. Il se forme, dans un premier temps, l'iodo-1 acétylénique générateur du dérivé α-diacétylénique.

W. Chodkiewicz ([47]) indique aussi que le bromo-1 acétylénique peut réagir sur l'acétylénique vrai en présence d'éthylamine. La méthode plus ancienne d'oxydation catalytique de Salkind a été reprise avec succès par R. Paul et S. Tchelitcheff ([39]) pour préparer le décadiyne-4.6 diol-1.10.

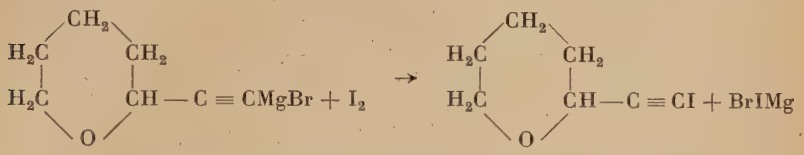
Nous avons essayé d'appliquer ces méthodes pour la duplication de nos dérivés. L'oxydation du sel de cuivre de l'éthynyl-2 tétrahydro-

([65]) R. Lespieau, *Comptes Rendus*, 1928, **187**, 605.
([66]) V. Grignard et H. Perrichon, *Ann. Chim.*, 1926, **5**, 10.

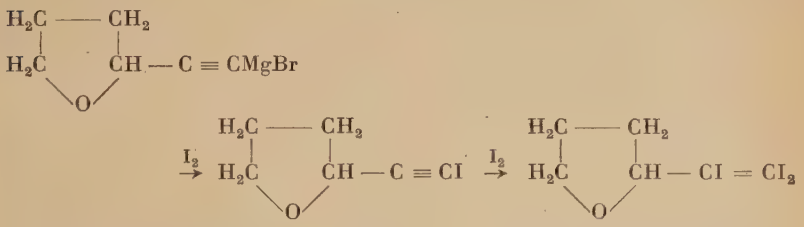
pyranne par le ferricyanure, ainsi que la méthode proposée par W. Chodkiewicz ne nous ont donné aucun résultat précis.

L'application de la réaction à l'iode sur les magnésiens acétyléniques tétrahydropyranniques et tétrahydrofuranniques chlorés ou non, permet de différencier nettement les 2 cycles.

La réaction de l'iode sur le magnésien de l'éthynyl-2 tétrahydropyranne ne nous permet pas d'obtenir le composé diacétylénique normal, car la réaction s'arrête au premier stade, avec formation de monoiodure.



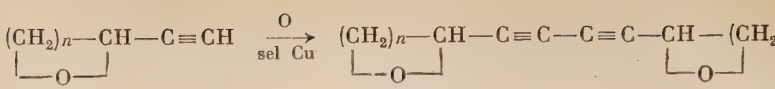
La même réaction appliquée au magnésien de l'éthynyl-2 tétrahydrofuranne ne donne pas non plus le dérivé diacétylénique. A côté de l'iodo-1 acétylénique, nous isolons, par addition de l'iode sur ce dérivé, un triodure :



L'analyse indique bien la présence de ces 3 atomes d'iode et les spectres infra-rouges confirment cette structure. La triple liaison C≡C qui présente, dans l'éthynyl-2 tétrahydropyranne, une raie de fréquence $\nu = 2\,100\ cm^{-1}$ et, dans l'iodo-1 époxy-3.7 heptyne-1, une raie de fréquence $\nu = 2\,170\ cm^{-1}$ n'existe plus dans ce triiodure, mais elle fait place à une double liaison C=C de fréquence $\nu = 1\,610\ cm^{-1}$.

La différence de réactivité apparaît aussi dans l'action de l'iode sur les magnésiens des dérivés acétyléniques chlorés. Avec le cycle tétrahydrofurannique, nous obtenons facilement l'iodo-1 époxy-3.6 chloro-4 hexyne-1, tandis que l'iodure correspondant à l'éthynyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne n'a pu être isolé : il ne cristallise pas, même au bout de deux mois, et il se décompose à la distillation sous pression réduite. Mais, en aucun cas, nous n'observons de duplications.

Seule l'oxydation catalytique de Salkind nous a permis, dans le cas des dérivés acétyléniques vrais non chlorés, d'isoler, avec un bon rendement, les diacétyléniques conjugués :

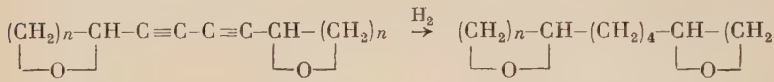


$n = 3$ ou 4.

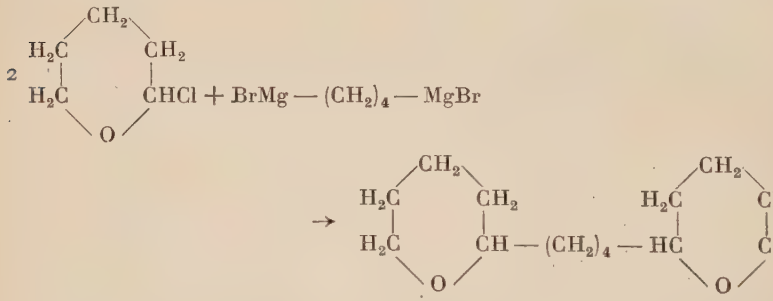
Nous avons ainsi préparé le diépoxy-1.5, 10 14 tétradécadiyne-6.8 et le diépoxy-1.4, 9.12 dodécadiyne-5.7.

Les dérivés acétyléniques vrais chlorés absorbent seulement 25 à 30 p. 100 de l'oxygène théorique, et la distillation ne fournit pas de produits définis.

Les α-diynes obtenus absorbent l'hydrogène, en présence de nickel de Raney, sous pression normale ; on obtient les dérivés saturés correspondants :



Le diépoxy-1.5, 10.14 tétradécane présente les mêmes constantes que le produit de condensation du chloro-2 tétrahydropyranne avec le dimagnésien du dibromo-1.4 butane :



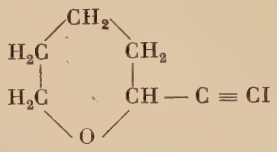
Ce produit, soumis à l'action de l'anhydride acétique, en tube scellé, comme il a été décrit au chapitre IV, donne un mélange de polyacétates saturés ou non, dont seules les premières portions ont pu être isolées.

Les indices d'acétyle montrent que les produits passant en tête (170°-200° sous 3 mm) sont constitués essentiellement par le mélange des 3 diacétates diéniques. Cette fraction de distillation, soumise à l'hydrogénation sous pression, en présence de nickel de Raney, conduit au diacétate du tétradécanediol-1.14 que nous avons transformé en diol correspondant par saponification, comme dans le cas du dodécanediol-1.12. Le point de fusion du tétradécanediol-1.14 correspond bien à celui donné par la littérature ([64]).

CH3COO — (CH2)3 — CH = CH — (CH2)4 — CH = CH — (CH2)3OCOCH3
CH3COO — (CH2)4 — CH = CH — (CH2)2 — CH = CH — (CH2)4OCOCH3
CH3COO — (CH2)4 — CH = CH — (CH2)3 — CH = CH — (CH2)3OCOCH3
CH3COO — (CH2)3 — CH = CH — (CH2)4 — CH — (CH2)4OCOCH3
OCOCH3
CH3COO — (CH2)4 — CH = CH — (CH2)3 — CH — (CH2)4OCOCH3
OCOCH3
(CH2)4 — CH — (CH2)4 — CH — (CH2)4
O
O
CH3COO — (CH2)4 — CH — (CH2)4 — CH — (CH2)4OCOCH3
OCOCH3 OCOCH3

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Iodo-1 époxy-3.7 heptyne-1 (C_7H_9IO) :



On prépare le magnésien de l'éthynyl-2 tétrahydropyranne, comme il a été décrit au chapitre III, à partir de 3,5 g de Mg, 16 g de bromure d'éthyle, 150 cm³ d'éther anhydre et 11 g d'éthynyl-2 tétrahydropyranne.

On ajoute ensuite, par petites portions, en une heure environ, et en réchauffant la solution éthérée quand la décoloration se fait plus lente, 25,4 g d'iode dissous dans 250 cm³ d'éther anhydre. Après addition totale, on chauffe au B.-M. à reflux de l'éther pendant 1 heure.

Après une nuit de repos, on ajoute 60 cm³ d'une solution saturée de $ClNH_4$, puis 100 cm³ d'eau. La couche éthérée est décantée et la couche aqueuse épuisée à l'éther. Les extraits éthérés sont joints à la couche principale et séchés sur SO_4Na_2 fraîchement calciné.

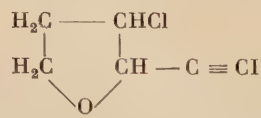
Après 48 heures, l'éther est distillé au B.-M., puis on recueille sous 12 mm :

1,5 g à température inférieure à 119°. — 16,3 g entre 119° et 120°. — 0,6 g au-dessus de 120°.

Au bout de 12 heures, la portion 119°-120° se prend en masse. Par cristallisation dans le méthanol à 65 p. 100, on obtient 15,4 g de cristaux blancs, se colorant en jaune à la lumière solaire et fondant à 52° (Maquenne).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 35,55 ; H, 3,95 ; I, 53,75. — Calc. : C, 35,59 ; H, 3,81 ; I, 53,81.

Iodo-1 époxy-3.6 chloro-4 hexyne-1 (C_6H_6ClIO) :

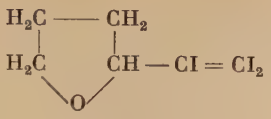


Même méthode que ci-dessus à partir de l'éthynyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne. E_{15} : 132°-133°. Rendement : 36 p. 100.

n_D^{13} : 1,5763 ; d_4^{13} : 1,880. R. M. : tr. : 45,16 ; calc. : 45,02.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 28,70 ; H, 2,55 ; Cl, 13,90 ; I, 48,75. — Calc. : C, 28,07 ; H, 2,34 ; Cl, 13,84 ; I, 49,51.

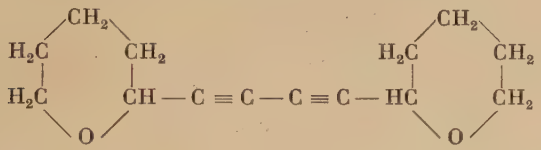
Triodo-1.1.2 époxy-3.6 hexène-1 ($C_6H_7I_3O$) :



Même technique à partir de l'éthynyl-2 tétrahydrofuranne. F : 104° (méthanol à 80 p. 100) (Maquenne). Rendement : 48 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 15,10 ; H, 1,52 ; I, 79,80. — Calc. : C, 15,12 ; H, 1,47 ; I, 80,04.

Diépoxy-1.5, 10.14 tétradécadiyne-6.8 ($C_{14}H_{18}O_2$) :



Dans une fiole à vide en pyrex de 500 cm³ fermée à sa partie supérieure, on place 12 g de chlorure cuivreux, 40 g de chlorure d'ammonium, 130 cm³ d'eau et 0,5 g de HCl concentré, jusqu'à ce que la liqueur obtenue soit brune. On ajoute alors 22 g d'éthynyl-2 tétrahydropyranne, puis on fixe solidement la fiole à un agitateur horizontal et on relie la tubulure latérale de la fiole à un réservoir d'oxygène.

Lorsque l'appareil est purgé d'air, on commence l'agitation et on absorbe régulièrement, sans échauffement notable, 1,470 litre d'oxygène (théorie : 1,120 litre).

Le contenu de la fiole est repris avec 25 cm³ de HCl concentré, puis décanté. La couche aqueuse est épuisée à l'éther. Les extraits organique et éthérés sont réunis et séchés sur SO_4Na_2.

Après 24 heures, l'éther est distillé sous pression normale, puis on recueille sous 2 mm :

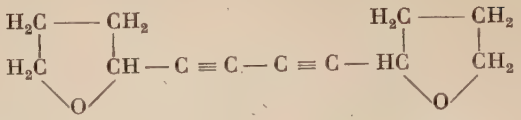
1,6 g à température inférieure à 166°. — 14 g entre 166° et 168°. — 3 g au-dessus de 168°.

Constantes de la fraction 166°-168° :

n_D^{15} : 1,5375 ; d_4^{15} : 1,049. R. M. : tr. : 64,94 ; calc. : 61,73. ΔR. M. : 3,21.

Anal. : Tr. p. 100 ; C, 76,75 ; H, 8,10. — Calc. : C, 77,06 ; H, 8,26.

Diépoxy-1.4, 9.12 dodécadiyne-5.7 ($C_{12}H_{14}O_2$) :

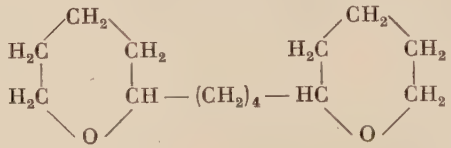


Même technique à partir de l'éthynyl-2 tétrahydrofuranne. E_4 : 153°-154°. Rendement : 70 p. 100.

n_D^{22} : 1,5390 ; d_4^{22} : 1,067. R. M. : tr. : 55,78 ; calc. : 52,50. ΔR.M. : 3,28.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 74,55 ; H, 7,30. — Calc. : C, 75,79 ; H, 7,37.

Diépoxy-1.5, 10.14 tétradécane ($C_{14}H_{26}O_2$) :



1° **Par hydrogénation catalytique du diépoxy-1.5, 10.14 tétradécadiyne-6.8.** — On soumet à l'hydrogénation, 7 g de diépoxy-1.5, 10.14 tétradécadiyne-6.8 dissous dans 70 cm³ d'acétate d'éthyle, en présence de 10 g de nickel de Raney. On absorbe la quantité théorique d'hydrogène, soit 2,990 litres.

Après traitements habituels, on recueille sous 17 mm :

0,8 g à une température inférieure à 167°. — 5,2 g entre 167° et 168°. — 0,8 g au-dessus de 168°.

La fraction 167°-168° a les constantes suivantes :

n_D^{20} : 1,4695 ; d_4^{20} : 0,957.

2° **Par action du chloro-2 tétrahydropyranne sur le dimagnésien du dibromo-1.4 butane.** — La technique de préparation du dimagnésien est celle décrite par C. D. Nenitzescu et I. Necsoiu ([67]).

Dans un tricol de 2 litres, muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à reflux, on place 18 g de Mg, 120 cm³ d'éther anhydre et 0,2 g d'iode. Par l'ampoule à brome, on verse goutte à goutte, de façon à maintenir un doux reflux, une solution de 54 g de dibromo-1.4 butane dans 650 cm³ d'éther anhydre.

([67]) C. D. Nenitzescu et I. Necsoiu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3483.

L'opération demande environ 3 heures. Après addition totale, on chauffe au B.-M. à reflux de l'éther, durant 2 heures. Le dimagnésien se sépare sous forme d'une couche dense, insoluble dans l'éther.

Pendant ce temps, on a préparé 60 g de chloro-2 tétrahydropyranne (E_{22} : 47°-49°) à partir de 50 g de dihydropyranne dans 100 cm³ d'éther anhydre, comme il a été décrit au chapitre premier.

Le dimagnésien est décanté du magnésium en excès dans un autre ballon bitubulé de 2 litres, placé dans la glace pilée. On ajoute alors 51 g de chloro-2 tétrahydropyranne, goutte à goutte, puis d'un seul coup, 100 cm³ d'éther anhydre. On chauffe ensuite 2 heures au B.-M. à reflux de l'éther.

Après une nuit de repos, on ajoute, avec précautions, 100 cm³ d'eau puis 50 cm³ d'une solution à 25 p. 100 de SO_4H_2. La couche éthérée est décantée et la couche aqueuse épuisée à l'éther. Les couches éthérées sont jointes et séchées sur SO_4Na_2.

L'éther est distillé au B.-M., puis on recueille sous 13 mm :

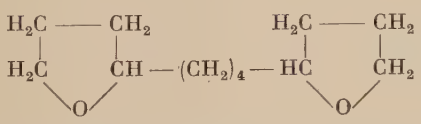
9,5 g à température inférieure à 150°. — 27 g entre 150° et 180°. — 8 g entre 180° et 220°. — 2 g au-dessus de 220° avec décomposition.

Par rectification de la portion la plus importante, on isole 18,3 g d'un liquide visqueux incolore distillant à 158°-159° sous 13 mm.

$n_D^{14,5}$: 1,4720 ; $d_4^{14,5}$: 0,962. R. M. : tr. : 65,79 ; calc. : 65,74.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 74,35 ; H, 11,55. — Calc. : C, 74,34 ; H, 11,50.

Diépoxy-1.4, 9.12 dodécane ($C_{12}H_{22}O_2$) :



Obtenu par hydrogénation catalytique du diépoxy-1.4, 9.12 dodécadiyne-5.7. E_{22} : 155°-156°. Rendement : 73 p. 100.

n_D^{22} : 1,4633 ; d_4^{22} : 0,966. R. M. : tr. : 56,50 ; calc. : 56,50.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 72,50 ; H, 10,90. — Calc. : C, 72,73 ; H, 11,11,

Action de l'anhydride acétique sur le diépoxy-1.5, 10.14 tétradécane. — Dans plusieurs tubes en verre pyrex épais, on répartit 37,8 g de diépoxy-1.5, 10.14 tétradécane, 51 g d'anhydride acétique et 0,4 g de Cl_2Zn fraîchement fondu. Les tubes sont scellés et chauffés pendant 15 heures dans un four électrique tubulaire à 200°-220°.

Après les traitements habituels (voir : action de l'anhydride acétique sur le diépoxy-1.5, 8.12 dodécane), on recueille sous 3 mm :

3 g à une température inférieure à 155°. — 3 g entre 155° et 170°. — (I) : 4,5 g entre 170° et 180°. — (II) : 9 g entre 180° et 190°. — (III) : 6 g entre 190° et 200°. — 10,5 g entre 200° et 310°. — 12 g au-dessus de 310° avec décomposition.

CH_3CO, p. 100 : Tr. : (I) : 24,17. — (II) : 27,26. — (III) : 27,80. — Calc. : diacétate diéthylénique ($C_{18}H_{30}O_4$) : 27,74 ; triacétate éthylénique ($C_{20}H_{34}O_6$) : 34,86 ; tétracétate ($C_{22}H_{38}O_8$) : 40,00.

Anal. : Tr. p. 100 (I) : C, 72,55 ; H, 9,75. (II) : C, 70,05 ; H, 9,70. (III) : C, 69,40 ; H, 9,75. — Calc. : $C_{18}H_{30}O_4$: C, 69,68 ; H, 9,68 ; $C_{20}H_{34}O_6$: C, 64,86 ; H, 9,19 ; $C_{22}H_{38}O_8$: C, 61,39 ; H, 8,83.

Diacétate du tétradécanediol-1.14 ($C_{18}H_{34}O_4$) :

$$CH_3COO — (CH_2)_{14} — OCOCH_3.$$

On soumet à l'hydrogénation sous pression, 16,5 g du mélange des diacétates diéniques précédents (170°-200° sous 3 mm) dissous dans 80 cm³ d'éthanol, en présence de 5 g de nickel de Raney. On absorbe, d'abord à température ambiante, puis entre 26° et 65°, 1,900 litres d'hydrogène.

Après traitements habituels, on recueille sous 5 mm :

0,5 g à une température inférieure à 175°. — 4,6 g entre 175° et 190°. — 3,5 g entre 190° et 197°. — 5,3 g entre 197° et 205°. — 1 g au-dessus de 205°.

Les 3 portions (175°-205°) cristallisent au bout de quelques heures. Par recristallisation de l'ensemble dans le méthanol à 80 p. 100, on recueille 13 g de cristaux blancs fondant à 45° (Maquenne).

CH_3CO : Tr. p. 100 : 27,09. — Calc. ($C_{18}H_{34}O_4$) : 27,39.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 68,75 ; H, 10,70. — Calc. : C, 68,79 ; H, 10,83.

Tétradécanediol-1.14 ($C_{14}H_{30}O_2$) :

$$HO — (CH_2)_{14} — OH.$$

On saponifie, comme pour le dodécanediol-1.12, 3 g de diacétate du tétradécanediol-1.14 dissous dans 50 cm³ d'alcool par 2,25 g de soude dissous dans 10 cm³ d'eau. Après chauffage et mêmes traitements, on recueille 2 g de cristaux blancs qui, recristallisés dans l'alcool à 40 p. 100, fondent à 85°-86 (Maquenne).

P. Chuit ([64]) indique, pour le tétradécanediol-1.14. F : 84°8.

CONCLUSIONS

Notre étude de « l'action des magnésiens de l'acétylène sur les dérivés mono et dichlorés du tétrahydropyranne et du tétrahydrofuranne » nous permet de dégager quelques conclusions :

1° Bien que longs et difficiles à préparer, les magnésiens de l'acétylène constituent une nouvelle matière première de choix pour introduire une triple liaison sur les hétérocycles oxygénés.

2° La triple liaison ainsi introduite conserve ses propriétés fondamentales : elle peut être hydrogénée catalytiquement et hydratée. Cette étude confirme également la possibilité de semi-hydrogénation des dérivés acétyléniques, en présence de nickel de Raney.

3° L'hydrogène actif des dérivés acétyléniques vrais se prête à la réaction de substitution vis-à-vis des organomagnésiens. Nous avons ainsi pu préparer, par cette voie, certains alcools secondaires et tertiaires acétyléniques et saturés à chaîne hétérocyclique et étudier les réactions de déshydratation.

4° L'étude de nombreux dérivés hydrogénés nous a permis, par recoupement, de confirmer la structure de certains composés déjà décrits et d'établir la configuration trans des dérivés β-chlorés α-acétyléniques.

5° Les synthèses que nous avons effectuées nous permettent en outre de constater :

a) des différences de réactivité entre le cycle tétrahydropyrannique et le cycle tétrahydrofurannique : l'action de l'iode sur les dérivés acétyléniques vrais nous montre déjà cette différence ;

b) dans une même série, des différences de réactivité entre les dérivés acétyléniques non chlorés et les mêmes dérivés chlorés. Cette différence, qui existe déjà dans les dérivés acétyléniques vrais, est surtout sensible pour les dérivés symétriques : impossibilité de semi-hydrogéner et d'hydrater les dérivés β-chlorés ; impossibilité d'ouvrir, par les métaux alcalins, ces mêmes dérivés..., tandis que le cycle des dérivés non chlorés peut s'ouvrir sous l'action de l'anhydride acétique et, par des transformations simples, conduire à des polyols à longue chaîne. Mais les expériences sont longues et le rendement est souvent médiocre. Des diols ont pu être préparés, des triols sont envisagés comme possibles. Il sera intéressant d'étudier la réaction dans son ensemble et de la généraliser à des dérivés saturés non symétriques.

Notre travail paraît donc constituer une base de départ intéressante pour :

1° La préparation de nombreux dérivés acétyléniques vrais ou disubstitués non symétriques du tétrahydropyranne et du tétrahydrofuranne.

2° L'étude de quelques réactions moins classiques de la triple liaison et de l'hydrogène des dérivés acétyléniques vrais.

3° La préparation de polyols à longue chaîne dont certains ne sont pas encore connus.

(Laboratoire de Chimie de la Faculté libre des Sciences d'Angers).

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3379, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4085. — 5-1960.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CHLORO, BROMO ET IODOPHOSPHATES DE CALCIUM (*)

Par Jean-Pierre VINCENT

L'importance des phosphates de calcium comme source naturelle de phosphore a depuis longtemps attiré l'attention des chimistes sur les halogénophosphates.

S'il fallait résumer les très nombreuses recherches faites jusqu'à ce jour, on pourrait établir deux grandes catégories de travaux :

a) Ceux portant sur le phosphate tricalcique et sur les halogénophosphates tricalciques, travaux innombrables parmi lesquels on peut citer Sainte-Claire et Charron (1), Ditte (2) et dernièrement ceux du Professeur Chaudron et de ses élèves (3) sur les apatites, c'est-à-dire les sels du type $X_2\ Ca_3(PO_4)_2Ca_3$, X pouvant être remplacé par Fl, Cl, le radical OH ou l'oxygène ; la plupart de ces travaux sont faits par voie sèche à des températures de l'ordre de 800° à 1 000°.

b) Les travaux, moins nombreux, effectués sur les halogénophosphates monocalciques, parmi lesquels on peut mentionner ceux d'Erlenmeyer (4) qui en 1857, dans des conditions hélas pas très reproductibles, isola 4 chlorophosphates monocalciques dont les formules sont les suivantes :

$(PO_4H_2)_2Ca\ \ Cl_2Ca\ 2H_2O$ $\qquad$ $4(PO_4H_2)_2Ca\ \ Cl_2Ca\ 8H_2O$
$(PO_4H_2)_2Ca\ \ Cl_2Ca\ 8H_2O$ $\qquad$ $7(PO_4H_2)_2Ca\ \ Cl_2Ca\ 14H_2O.$

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre de Docteur de l'Université et soutenue le 11 juin 1956 devant la Commission d'examen.

(1) Sainte-Claire Deville et Charron, *Ann. Chim.*, 1863, **67**, 443.
(2) *C. R.*, 1882, **94**, 1592 ; Ditte, *Ann. Chim. Phys.*, 1886, **8**, 54.
(3) Chaudron et Walleys, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 132-134.
(4) Erlenmeyer, *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, 1857, **7**, 8.

Ce n'est que beaucoup plus tard, en 1938, que Fox et Clark ([5]) retrouvèrent le sel $Cl_2Ca(PO_4H_2)_2Ca\ 2H_2O$ et en donnèrent quelques propriétés. Des chimistes russes, Taperova et Shoul'gina ([6]) n'ont également retrouvé que ce sel.

Signalons encore une synthèse de l'apatite faite par Debray ([7]) en 1861, à 250° par action du phosphate tricalcique sur le chlorure de calcium.

Il nous a paru intéressant d'établir un lien entre les travaux effectués sur les chlorophosphates monocalciques d'une part et ceux effectués sur les chlorophosphates tricalciques d'autre part. Nous avons donc étudié, par voie humide, dans un large domaine de concentration et de température, la réaction de l'acide phosphorique et de ses sels de calcium, à savoir :

Phosphate monocalcique $(PO_4H_2)_2Ca$
Phosphate dicalcique $(PO_4H)_2Ca_2$
Phosphate tricalcique $(PO_4)_2Ca_3$
sur le chlorure de calcium Cl_2Ca.

Les concentrations en halogénure des solutions de départ exprimées en grammes d'halogénure anhydre pour 100 g de mélange ont été calculées d'après les points d'ébullition correspondants ; les données recueillies ([10]) nous ont servi de références.

Les mélanges à étudier ont été placés dans des flacons en verre de petites capacités, de 200 cm^3 à 400 cm^3, et les flacons mis dans des étuves réglées aux températures de 25°, 50°, 75°, 100°, 125° et 150°. Aux températures de 125°, 150° et 175° nous avons utilisé également un obus métallique constitué par une enveloppe en acier étanche surmontée d'un manomètre ; nous avons pu ainsi travailler à des températures de beaucoup supérieures aux températures d'ébullition des solutions initiales.

La séparation des phases solides et liquides a été effectuée le plus rapidement possible, en général sur filtres de papier, sur creusets de verre dans le cas de solutions très concentrées en halogénure ou en acide, qui auraient rongé le papier-filtre ; par centrifugation quand les précipités étaient trop fins.

Certains résidus d'attaque étant décomposables par l'eau, les lavages ont été effectués à l'alcool, avec contrôle à l'aide du nitrate d'argent. Le dernier alcool de lavage a été éliminé par l'éther. Les altérations éven-

---

([5]) W. Fox et K. G. Clark, *Ing. Eng. Chemistry*, juin 1938, 701 ; 1943, 1264.
([6]) A. A. Taperova, M. N. Shoul'gina, *J. Applied Chem. USSR*, 1946, **19**, 1350.
([7]) Debray, *Ann. Chim. Phys.*, 1861, **61** [3], 427.
([10]) Pascal, *Traité de Chimie minérale*, **6**.

tuelles par lavage ont pu dans certains cas être décelées par examen aux rayons X des phases non lavées, peu lavées et lavées à mort. Certains composés cristallins, trop sensibles à l'action de l'alcool, ont été simplement essorés et séchés entre des feuilles de papier-filtre.

Les dessiccations ont été conduites à poids constant soit sous l'anhydride phosphorique P_2O_5 à la température ordinaire, soit à l'air libre aux températures de 25°, 50°, 100° et 150°.

Les précipités ont été examinés aux rayons X et analysés gravimétriquement dans la plupart des cas ; les halogènes ont été précipités par le nitrate d'argent ; le phosphore sous forme de phosphate ammoniaco-magnésium et le calcium sous forme d'oxalate calciné à l'état de chaux.

I

Étude du système chlorure de calcium-acide phosphorique-eau.

Nous avons opéré sur 150 cm³ de solution de chlorure, de concentrations diverses, auxquels nous avons ajouté 15 cm³ d'acide phosphorique 3 N ou 1 N.

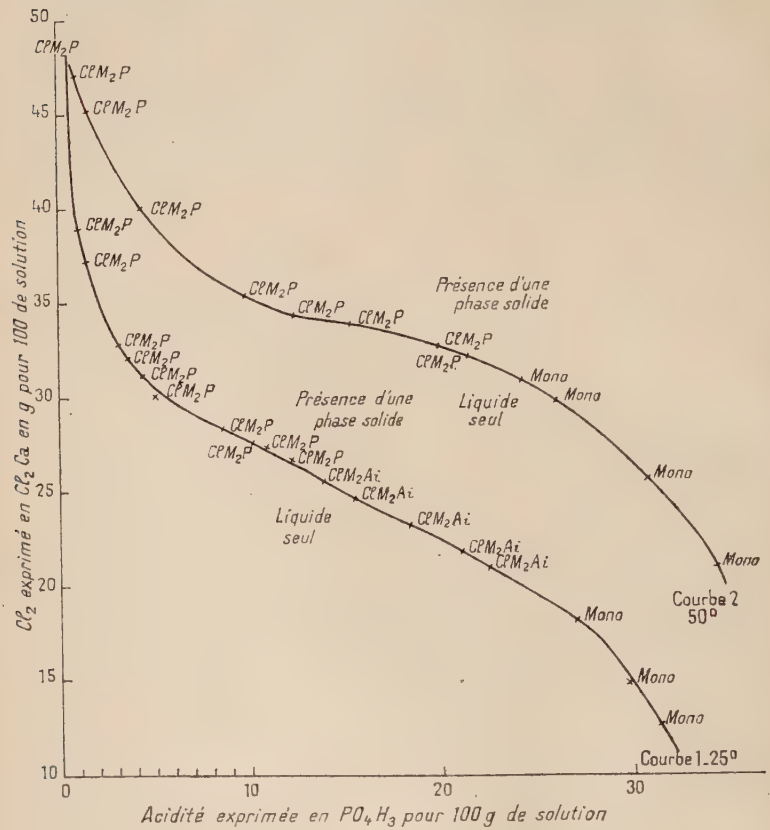
a) **Avec l'acide** 3 N. — Les résultats sont consignés dans le tableau I dans lequel nous constatons la formation du chlorophosphate monocalcique de formule $Cl_2Ca(PO_4H_2)_2Ca\ 2H_2O$ qui se présente à 0° et à 25° sous forme d'aiguilles et de 50° à 125° sous forme de paillettes ; ces deux états cristallins, différents au microscope, donnent par analyse chimique des résultats identiques.

b) **Avec l'acide** 1 N. — Essais effectués dans l'intention d'obtenir des sels moins acides. Les résultats sont réunis dans le tableau II, où l'on constate à nouveau la formation de chlorophosphate de 25° à 150° ; par contre, à 150° en solution moyennement concentrée, apparaît la wagnérite de formule $Cl_2Ca(PO_4)_2Ca_3$ et à 175° la wagnérite en solution concentrée et l'apatite $Cl_2Ca_3\ 3(PO_4)_2Ca_3$ en solution diluée.

c) Aux températures de 25° et 50°, nous avons plus particulièrement étudié les équilibres entre les phases solides et liquides par analyse chimique des liqueurs mères et identification des phases solides aux rayons X. Pour cela, nous avons préparé un certain nombre de solutions : chlorure + acide, de concentration croissante en chlorure et décroissante en acide, amenant toutes la formation d'un précipité ; ensuite, des quantités variables d'eau distillée ont été ajoutées progres-

sivement jusqu'à disparition presque complète de la phase solide ; les concentrations de liqueur mère ainsi obtenues, en équilibre avec la phase solide correspondaient de ce fait pratiquement au seuil de précipitation.

Les concentrations en chlorure de calcium et en acide phosphorique,



Courbes 1 et 2.

déterminées par analyse pour chaque essai, ont été portées sur un diagramme, l'une en abscisse, l'autre en ordonnée ; les points obtenus ont permis de tracer les courbes 1 et 2 à 25° et 50°. Sur ces courbes, nous constatons que le chlorophosphate se forme en solution riche en chlorure et pauvre en acide, sous forme d'aiguilles à 25° et de paillettes à 50°, le phosphate monocalcique se formant dans les solutions pauvres en chlorure et riches en acide.

Tableau I

Action de PO_4H_3 *sur* Cl_2Ca *en fonction de la concentration du* Cl_2Ca *de 0° à 125°*

(Pour tous les essais : 150 cm³ de solution initiale de chlorure pour 15 cm³ de PO_4H_3 3 N).

		Flacons fermés						Obus	
Température		0°	25°	50°	75°	100°	125°	150°	175°
Durée des essais.		3 mois	2 mois	1 mois	15 j.	5 j.	1 j.	18 h	6 h
Concentrations initiales en chlorure p. 100 (de mélange)	5							Attaque de l'obus	Attaque de l'obus
	9								
	16	X							
	23	$Cl\ M_2\ Ai$	X						
	28		$Cl\ M_2\ Ai$						
	33	$Cl\ M_2\ Ai + Cl_2Ca$	$Cl\ M_2\ Ai$	X					
	37			$Cl\ M_2\ P$					
	41				X				
	44		$Cl\ M_2\ Ai + Cl_2Ca$		$Cl\ M_2\ P$	X	X		
	47			$Cl\ M_2\ P$	$Cl\ M_2\ P$	$Cl\ M_2\ P$	$Cl\ M_2\ P$		
	50						$Cl\ M_2\ P$		
	52			$Cl\ M_2\ P$		$Cl\ M_2\ P$			
	54			$Cl\ M_2\ P + Cl_2Ca$					
	56				$Cl\ M_2\ P + Cl_2Ca$	$Cl\ M_2\ P$	$Cl\ M_2\ P$		
	58	Prise en masse à la sortie des étuves							

$Cl\ M_2$ = chlorophosphate.
(Ai ou P) = aiguilles ou paillettes.

X = absence de précipité.

Tableau II

Action de PO_4H_3 1 N *sur* Cl_2Ca
en fonction de la concentration en chlorure de 0° à 175°.

P. 100 ↓	30° 3 mois	25° 2 mois	50° 1 mois	75° 15 j.	100° 5 j.	125° 1 j.	150° 18 h	175° 6 h
5								
9								
16								
23	X							
28		X						
33	X	X						
37	↓ Cl_2Ca	X						
41		$Cl\,M_2\,Al$	X					X
44			$Cl\,M_2\,P$					A
47		$Cl\,M_2\,Al$ + Cl_2Ca		X	X			A
50				$Cl\,M_2\,P$		X	X	
52						$Cl\,M_2\,P$	W	A + W
54							W	
56			↓ Cl_2Ca			$Cl\,M_2\,P$		W
58								
59								
61						$Cl\,M_2$	$Cl\,M_2$	W

W = wagnérite chlorée. A = apatite.

Tableau III

Action de $(PO_4H_2)_2Ca$ *sur une solution de* Cl_2Ca *en fonction de la concentration en chlorure de 0° à 175°.*

Température	0°	25°	50°	75°	100°	125°	150°	175°
Durée des essais.	3 mois	2 mois	1 mois	15 j.	5 j.	1 j.	18 h	6 h
Concentrations en chlorure p. 100 — 5		Di $2H_2O$						
9		Di						
16		Di						
23		Di						
28	ClM_2 + Mono	Di	Di					
33		ClM_2	Di					
37		ClM_2	Mono	Di				
41		ClM_2	Mono	Mono	Di	Di		Di
44		ClM_2	ClM_2 + Mono	ClM_2P	ClM_2P	ClM_2	Di	Di
47			ClM_2 + Mono	ClM_2P	ClM_2P		ClM_2	Di
50			ClM_2 + Mono				ClM_2	Di
52			ClM_2 + Mono				ClM_2	ClM_2
54			ClM_2 + Mono	ClM_2P	ClM_2		ClM_2	W
56				ClM_2	ClM_2	ClM_2	ClM_2	W

Di = phosphate dicalcique anhydre.
Di $2H_2O$ = phosphate dicalcique hydraté.
ClM_2 = chlorophosphate monocalcique.
W = wagnérite.

Étude du système chlorure de calcium-phosphate monocalcique-eau.

Les essais ont été effectués par addition de 4 g de phosphate monocalcique à 150 cm³ de solution de chlorure de calcium de concentrations variables ; les résultats figurent tableau III.

Nous constatons la formation de chlorophosphate monocalcique dans les solutions concentrées en chlorure, le phosphate dicalcique apparaissant en solution diluée. Nous notons qu'il y a formation de wagnérite à 175° en solution très concentrée.

Étude du système chlorure de calcium-phosphate dicalcique-eau.

Les résultats portés sur le tableau IV montrent la disparition du chlorophosphate monocalcique, ainsi qu'un très large domaine de formation de l'apatite et de la wagnérite. Il est remarquable que cette transformation du phosphate dicalcique en chlorophosphate tricalcique s'effectue dans un plus large domaine aux températures élevées.

Étude du système chlorure de calcium-phosphate tricalcique-eau.

Nous avions espéré former l'apatite et la wagnérite par une simple réaction d'addition. Les résultats montrent qu'en réalité le composé formé à toutes concentrations et aux températures habituelles d'essais : 25° à 175° est une chlorohydroxyapatite (ClHA) dont le rapport $\frac{P}{Ca}$ à l'analyse est voisin de celui de l'apatite mais dont le rapport $\frac{Cl_2}{Ca}$ est variable et toujours inférieur Le diagramme de rayons X de ce composé (voir planche I · ClHA) est flou mais peut toutefois se différencier de celui de l'hydroxyapatite (HA) et de celui du phosphate tricalcique de départ.

II

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons répété les essais précédemment cités en remplaçant le chlorure de calcium par le bromure de calcium ; les conditions opératoires sont les mêmes et les résultats sont les suivants :

Étude du système bromure de calcium-acide phosphorique.

a) Par addition de 15 cm³ d'acide phosphorique 3 N à 150 cm³ de solution de bromure de concentrations variables, nous avons obtenu

le résultat représenté tableau V, où Br M_2 et Br M_8 représentent deux bromophosphates monocalciques :

Le sel Br M_2 de formule $Br_2Ca(PO_4H_2)_2Ca\ 2H_2O$ se forme de 25° à 150° et se présente sous forme de paillettes très cristallisées, semblables à celles du sel Cl M_2.

TABLEAU IV

Action de PO_4HCa *sur* Cl_2Ca *en fonction de la concentration en chlorure et de la température.*

Température	0°	25°	50°	75°	100°	125°	150°	175°
Durée des essais.	3 mois	2 mois	1 mois	15 j.	5 j.	1 j.	18 h	6 h
Concentration en chlorure p. 100 — 5								Di
9								Di
16	Di						Di	A
23		Di $2H_2O$ + Di					Di	A
28	Di	Di $2H_2O$ + Di				Di	A	A
33						Di	A	A
37					Di	A	A	A
41		Di $2H_2O$ + Di			Di	W	W	A
44			Di	Di	Di + W	W	W	W
47				Di	W	W	W	W
50				W	W			W
52			Di	W	W			W
54			Di	W	W			W
56				W	W			W

A = apatite.
W = wagnérite.
Di = phosphate dicalcique-anhydre.
Di $2H_2O$ = phosphate dicalcique-hydraté.

Tableau V

Action du PO_4H_3 3 N *sur* Br_2Ca
en fonction de la concentration en bromure de 0° à 175°.

Température	0°	25°	50°	75°	100°	125°	150°	175°
Durée des essais.	3 mois	2 mois	1 mois	15 j.	5 j.	1 j.	18 h	6 h
28								
34								
41	Br M_8 Ai							
45								
50	Br M_8 Ai							
53	Br M_8 Ai	Br M_8 Ai						
55			Br M_2 P					
58		Br M_8 Ai	Br M_8 P		Br M_2 P			
59		Br M_8 Ai					Br M_2 P	
60		Br M_8 Ai	Br M_2 P					
61		Br M_2 P	Br M_2 P				Br M_2 P	
61,5		Br M_2 P						
62			Br M_2 P				Br M_2 P	
64							Br M_2 P	
65			Br M_2 P				Br M_2 P	
66			Br M_2 P					
68							Br M_2 P	
69								
72			Br M_2 P					
73			Br M_2 P				Br M_2 P	
75			Prise en masse à la sortie des étuves					

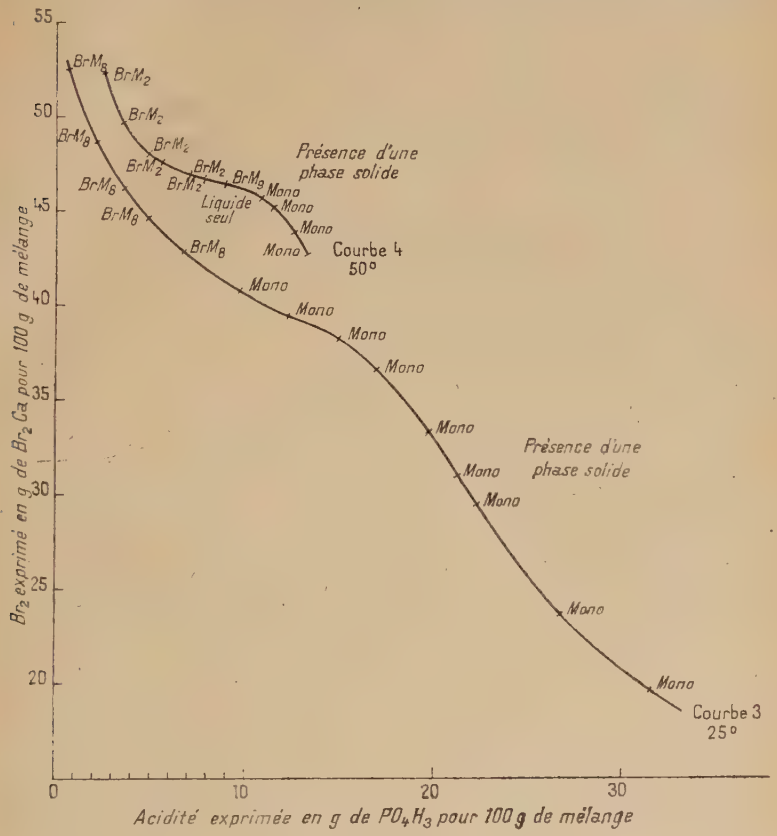
Concentration en bromure de calcium p. 100

Essais non effectués (attaque de l'obus)

Br M_2 P = bromophosphate à $2H_2O$ en paillettes.
Br M_8 Ai = bromophosphate à $8H_2O$ en aiguilles.

Le sel Br M_8 est un sel du même type cristallisant avec 8 molécules d'eau et se présentant sous forme de longues aiguilles pouvant atteindre le centimètre.

b) Par addition de 15 cm³ d'acide 1 N aux 150 cm³ de solution initiale de bromure, nous n'avons pas constaté de changement dans la nature des phases solides précipitées; simplement un certain décalage



Courbes 3 et 4.

dans les concentrations en bromure ayant donné naissance aux bromophosphates.

c) Nous avons ensuite, comme pour le chlorure, étudié les équilibres entre les phases solides et liquides aux températures de 25° et 50° (courbes 3 et 4): les résultats analytiques des liqueurs mères, c'est-à-dire concentration en bromure et concentration en acide étant portés respectivement en abscisse et en ordonnée. Les courbes ainsi tracées

à 25° et 50° ont sensiblement la même allure que celles relatives au système chlorure de calcium-acide phosphorique, les bromophosphates se formant dans les solutions plus concentrées et moins acides que celles donnant naissance au phosphate monocalcique.

Étude du système bromure de calcium-phosphate monocalcique-eau.

De 25° à 175° le phosphate monocalcique se transforme en phosphate dicalcique à toutes les concentrations habituelles ; il ne semble pas y avoir formation de composés halogénés.

Étude du système bromure de calcium-phosphate dicalcique-eau.

Le phosphate dicalcique n'a pas réagi quelles que soient la concentration en bromure et la température.

Étude du système bromure de calcium-phosphate tricalcique-eau.

L'attaque du phosphate tricalcique par le bromure de calcium s'est montrée plus infructueuse encore que celle faite avec le chlorure. Les rapports analytiques Br_2/Ca et P/Ca semblent indiquer une transformation partielle en bromohydroxyapatite, les diagrammes des rayons X (voir Br HA, planche I) restant identiques à celui de l'hydroxyapatite.

III

La troisième partie de ce travail est consacrée à l'iodure de calcium.

Vu l'instabilité des solutions d'iodure de calcium, nous nous sommes bornés à l'étude du système iodure de calcium-acide phosphorique en limitant le nombre des essais et en opérant sur de faibles quantités.

Les conditions de préparation ont été les suivantes : 2 cm^3 d'acide phosphorique 6 N pour 20 cm^3 de solution d'iodure. Ces premiers essais sont représentés tableau VI, où l'on constate, à 25°, dans un faible domaine de concentration, la formation d'un iodophosphate monocalcique de formule $I_2Ca(PO_4H_2)_2Ca\ 8H_2O$. Ce sel se présente sous forme de grandes aiguilles identiques à celles du bromophosphate correspondant ; son spectre de rayons X (Br M_8) figure planche I.

Tableau VI

Action de PO_4H_3 *sur* I_2Ca *en fonction de la concentration en iodure et de la température.*

Température . . .	0°	25°	50°	75°	100°
Durée des essais . .		8 j.	4 j.	2 j.	1 j.
Concentration en iodure de calcium p. 100 : 36					
38					
40					
42					
44					
46					
48					
50					
52					
54		X			X
56		Mono	X		X
58		Mono	Di		Di
60			Di		Di
63		Mono			
63,5		IM_8	Di		Di
64		$IM_8 + I_2Ca$	Di		
68			Di		
69			Di		
72			Di		Di
74			Di + I_2Ca		Di
76					Di

Mono = phosphate monocalcique. IM_8 = iodophosphate à $8H_2O$.

A 50° et à 100° nous n'avons pas vu apparaître, comme on pouvait l'espérer, un composé de même nature que les chloro et bromophosphates à $2H_2O$; nous avons simplement constaté la formation presque instantanée du phosphate dicalcique.

Pour mieux définir les conditions de formation de ce nouveau sel, nous avons également effectué quelques essais en fonction de l'acidité ; l'ensemble de tous ces essais montre que l'iodophosphate monocalcique à 8 molécules d'eau se forme à 25° en solution concentrée à la fois en acide et en iodure.

Il est à remarquer que le phosphate dicalcique, qui ne s'était pas présenté dans les précédents systèmes « halogénure acide phosphorique ». a précipité ici à 50° et à 100°.

IV

Après avoir étudié les conditions de formation de ces nouveaux sels, nous en avons étudié les propriétés :

Aspect microscopique.

Il est représenté planche VII.

Les chloro et bromophosphates à $2H_2O$ se présentent sous forme de paillettes parallélépipédiques transparentes.

Le bromophosphate à $8H_2O$ se présente sous forme d'aiguilles pouvant dans certains cas atteindre le centimètre.

L'iodophosphate à $8H_2O$ cristallise également en aiguilles mais plus petites, leur longueur variant de 1/10 de millimètre à 2 mm.

La wagnérite $Cl_2Ca(PO_4)_2Ca_3$ se présente sous forme de grains fins et irréguliers de l'ordre du 1/100 de millimètre.

L'apatite $Cl_2Ca\ 3(PO_4)_2Ca_3$ apparaît sous forme de grains très fins et parfois sous forme de petits cristaux hexagonaux.

Action du broyage.

Dans la préparation des échantillons destinés à l'examen aux rayons X, nous avons remarqué la fragilité de certains de ces composés sous l'influence du broyage.

Si la wagnérite et l'apatite ainsi que le chlorophosphate monocalcique sont insensibles à un broyage poussé, le bromophosphate à $2H_2O$ ne résiste qu'à un broyage léger ; le bromophosphate à $8H_2O$ est rapidement détruit et l'iodophosphate se décompose sous l'influence d'une simple pression.

Stabilité à l'air et sous l'anhydride phosphorique.

L'apatite et la wagnérite ainsi que le chlorophosphate monocalcique à $2H_2O$ sont stables à l'air libre et sous l'anhydride phosphorique. Les bromophosphates à 2 et à $8H_2O$ sont hygroscopiques à l'air libre ; sous P_2O_5 le premier sel est stable, le second perd 6 molécules d'eau ; son diagramme de rayons X est alors différent et caractéristique. L'iodophosphate à $8H_2O$ est fortement hygroscopique à l'air en se décomposant rapidement.

Stabilité à l'alcool et à l'eau.

L'apatite et la wagnérite sont stables à l'alcool et à l'eau ; les halogénophosphates monocalciques sont détruits par l'eau et par l'alcool ; toutefois les sels à $2H_2O$ peuvent être lavés très rapidement à l'alcool, les sels à $8H_2O$ étant immédiatement détruits dans les deux cas.

Stabilité à la chaleur.

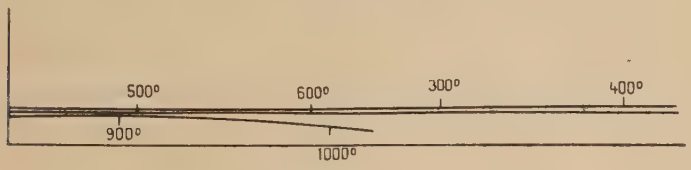
La décomposition thermique a été suivie de deux manières :

Tout d'abord par variations de poids à température constante, suivant la méthode du Professeur Guichard, ceci à l'aide de la thermobalance Chevenard, les courbes de décomposition indiquant un certain nombre de composés intermédiaires.

Ensuite, par variations de poids à température constante en fonction du temps, nous avons essayé d'obtenir les composés intermédiaires possibles ceci en particulier aux températures de 150°, 600°, 900° et enfin au chalumeau (air comprimé-gaz d'éclairage). Les transformations ont été suivies aux rayons X et par analyse chimique.

Les résultats relatifs à chaque composé ont été les suivants :

1° **Wagnérite** $Cl_2Ca(PO_4)_2Ca_3$. — La courbe 5 donnée par la thermobalance signale un début de décomposition vers 900° ; celui-ci, à peine amorcé, semble devoir se poursuivre au-delà de 1 000°.

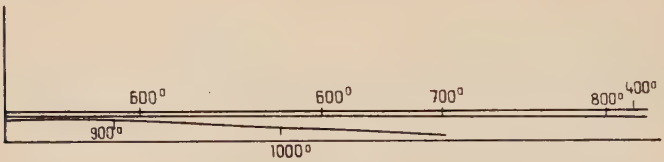


Courbe 5.

Dans les essais effectués à température constante et jusqu'à 700°, la composition chimique et le diagramme de rayons X restent inchangés (planche III). A 800° et au bout de 18 heures, des raies nouvelles apparaissent; au bout de 140 heures, le diagramme de la wagnérite a complètement disparu et un spectre TB est apparu, qui est celui du résidu de décomposition au chalumeau ; ce spectre TB s'identifie à celui de l'hydroxyapatite HA.

Le résultat analytique montre que ce spectre serait celui du phosphate tétracalcique $CaO(PO_4)_2Ca_3$.

2° **Apatite** $Cl_2Ca\ 3(PO_4)_2Ca_3$. — La courbe 6 donnée par la thermobalance a la même allure que la courbe 5 concernant la wagnérite. Dans



Courbe 6.

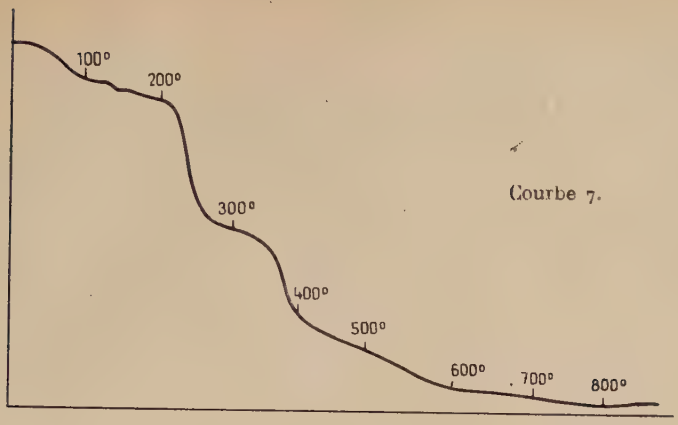
les essais effectués à température constante on observe une légère modification du diagramme X dès 650° (planche IV) ; ceci correspond à l'analyse à une perte sensible en chlore. A 800° le diagramme est sensiblement le même qu'à 700° ; à 900° il s'affaiblit et au chalumeau il est caractéristique c'est le diagramme OA de l'oxyapatite et de l'hydroxyapatite qui s'identifie à celui donné par Chaudron et Wallaeys ([8]).

Les données analytiques du résidu de calcination au chalumeau en creuset couvert confirment ces résultats ; ils correspondent à la formule de l'oxyapatite $CaO\ 3(PO_4)_2Ca_3$.

A noter que le spectre du phosphate tétracalcique est presque identique à celui de l'oxyapatite ; plusieurs auteurs ont signalé que le phosphate tétracalcique se transforme à la température ordinaire en oxyapatite, cette transformation n'étant pas décelable à l'analyse chimique.

3° **Chlorophosphate** $Cl_2Ca(PO_4H_2)_2Ca,\ 2H_2O$. — La courbe 7 obtenue avec la thermobalance décèle la formation d'au moins 5 composés que nous avons essayé d'isoler par les essais à température constante.

([8]) Chaudron et Walareys, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 132-134.



Courbe 7.

A 150° le poids constant a été obtenu au bout de 6 semaines ; le sel a perdu 2 molécules d'eau, comme le révèlent perte de poids et analyse. Chose curieuse : le diagramme X est à peu près le même que celui du composé de départ (voir planche II).

A 250°, au bout de 8 heures, le diagramme semble indiquer un mélange du sel anhydre Cl MO et une nouvelle phase solide Cl Md ; les rapports stœchiométriques sont plus faibles que ceux correspondants au sel anhydre.

A 350°, au bout de 77 heures, le diagramme Cl Mc est assez caractéristique et les rapports analytiques indiquent qu'il ne s'agit plus du sel monocalcique anhydre.

A 450°, le diagramme Cl Md indique un état complètement amorphe.

A 500° il y a apparition du diagramme caractéristique du pyrophosphate de calcium : $P_2O_7Ca_2$; cette transformation étant complète à 600° au bout de 18 heures.

4° **Bromophosphate à** $2H_2O$ — $Br_2Ca(PO_4H_2)_2Ca$, $2H_2O$. — La courbe de décomposition générale (courbe 8) a la même allure que la courbe 7 relative au chlorophosphate correspondant :

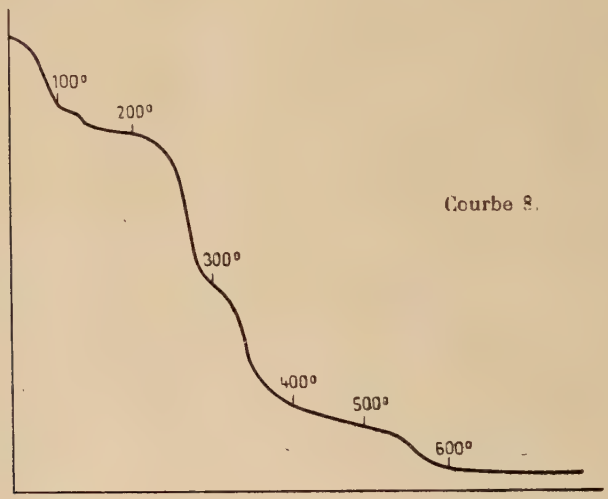
A 150°, à température constante, il y a, comme dans le cas du chlorophosphate, formation du sel anhydre, transformation vérifiée tant par l'analyse chimique que par un diagramme caractéristique Br Mo représenté planche V.

Au-dessus de 150°, nous n'avons jamais pu atteindre de réels paliers de composition fixe, ce qui montre que les composés intermédiaires autres que Br Mo ne sont pas stables et que les vitesses de réaction sont

extrêmement lentes. Le spectre du composé anhydre subsiste encore à 250° au bout de 18 heures.

De 300° à 350°, il apparaît un autre spectre très faible et les rapports stœchiométriques ne permettent pas d'attribuer une formule à ce composé.

A 600°, au bout de 18 heures, la transformation en pyrophosphate est complète.



Courbe 9.

5° **Bromophosphate à** $8H_2O$ — $Br_2\,Ca(PO_4H_2)_2Ca,\,8H_2O$. — La courbe 9 qui représente la décomposition complète de ce sel présente des analogies avec les courbes 7 et 8 relatives respectivement aux chloro et bromophosphates à $2H_2O$.

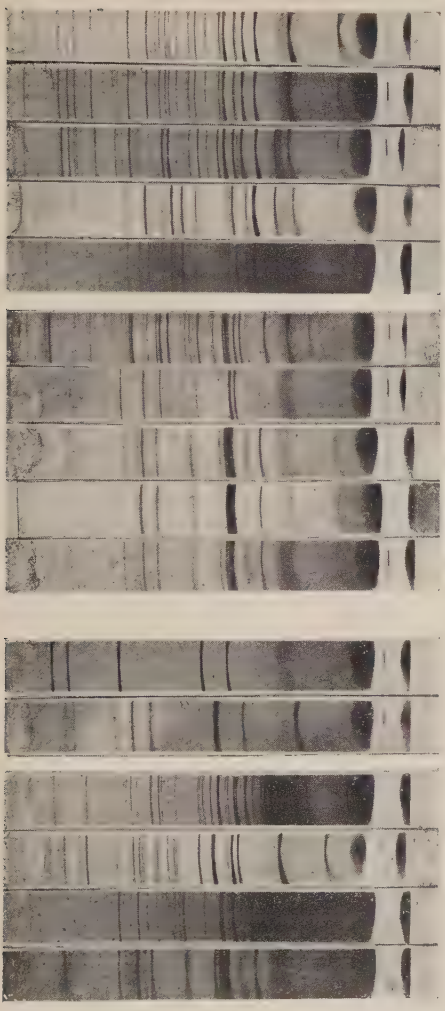
Entre 100° et 200° on observe deux points d'inflexion au lieu d'un. Entre 200° et 400° il n'y a pas de changement ; les pertes brutes subsistent. Entre 400° et 700° on observe deux chutes accusées ; la seconde seule est perceptible dans le cas du sel à $2H_2O$.

Soit en résumé la formation possible de 7 composés intermédiaires, dont un seul a été identifié au sel anhydre. Remarquons qu'à 25°, sous P_2O_5, cet hydrate perd 6 mol 1/2 d'eau et présente alors, avec un reste de 1 mol 1/2 d'eau, le spectre du sel anhydre (planche VI).

Comme dans le cas des autres halogénophosphates, le terme final de la décomposition est le pyrophosphate.

6° **Iodophosphate à** $8H_2O$ — $I_2Ca(PO_4H_2)_2Ca,\,8H_2O$. — Comme nous pouvons le voir sur la courbe 10, la décomposition de ce sel est différente

PLANCHE I



ClM paillettes $Cl_2Ca(PO_4H_2)_2Ca,2H_2O$

ClM aiguilles " " " "

BrM_2 paillettes $Br_2Ca(PO_4H_2)_2Ca,2H_2O$

BrM_8 aiguilles $Br_2Ca(PO_4H_2)_2Ca,8H_2O$

IM_8 aiguilles $I_2Ca(PO_4H_2)_2Ca,8H_2O$

Wagnérite $Cl_2Ca(PO_4)_2Ca_3$

Apatite $Cl_2Ca3(PO_4)_2Ca_3$

HA $(OH)_2Ca3(PO_4)_2Ca_3$

ClHA $\left|\begin{matrix} x\,Cl \\ (1-x)\,OH \end{matrix}\right|_2 Ca3(PO_4)_2Ca_3$

BrHA $\left|\begin{matrix} x\,Br \\ (1-x)\,OH \end{matrix}\right|_2 Ca3(PO_4)_2Ca_3$

CaO

$Ca(OH)_2$

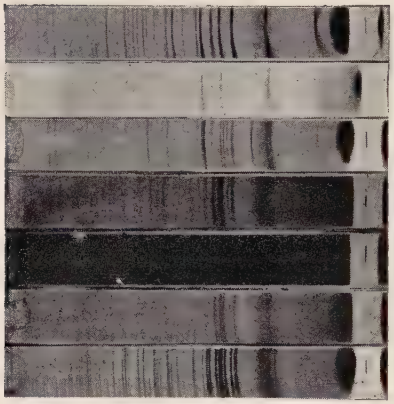
$(PO_4H)_2Ca \quad H_2O$

$(PO_4H)_2Ca_2 4H_2O$

$(PO_4H)_2Ca_2$

$(PO_4)_2Ca_3$

PLANCHE II



$C\ell M_2$

$C\ell M_a$. 150° 8 semaines

$C\ell M_a + C\ell M_b$. 250° 8 Heures

$C\ell M_c$. 350° 77 Heures

$C\ell M_d$. 450° 60 Heures

$C\ell M_c + Py$. 500° 48 Heures

Py . 600° 18 Heures

PLANCHE III

W

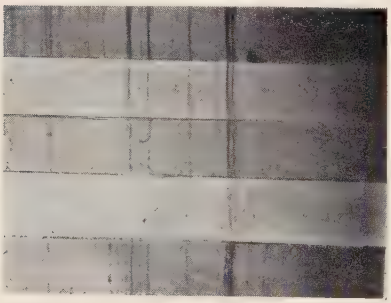
W . 700° 24 Heures

#W . 800° 18 Heures

TB . 800° 140 Heures

TB Chalumeau 60 Heures

PLANCHE IV



A

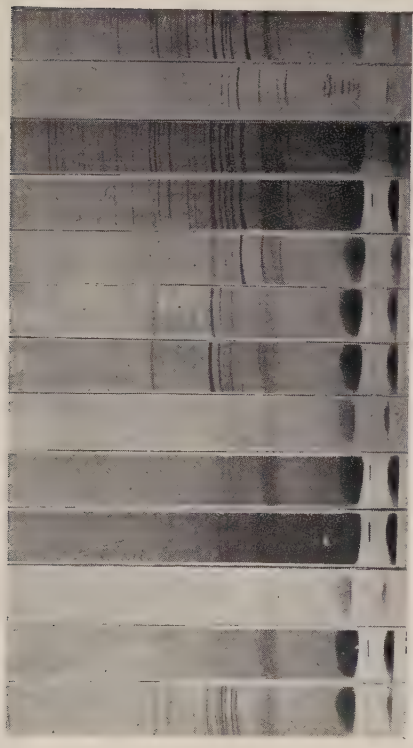
#A . 700° 36 Heures

#A . 800° » »

#A faible . 900° » »

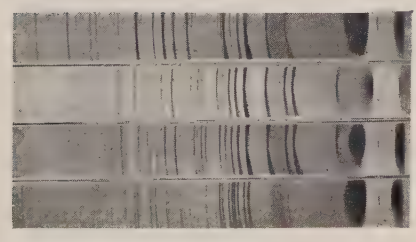
OA Chalumeau 60 Heures

PLANCHE V



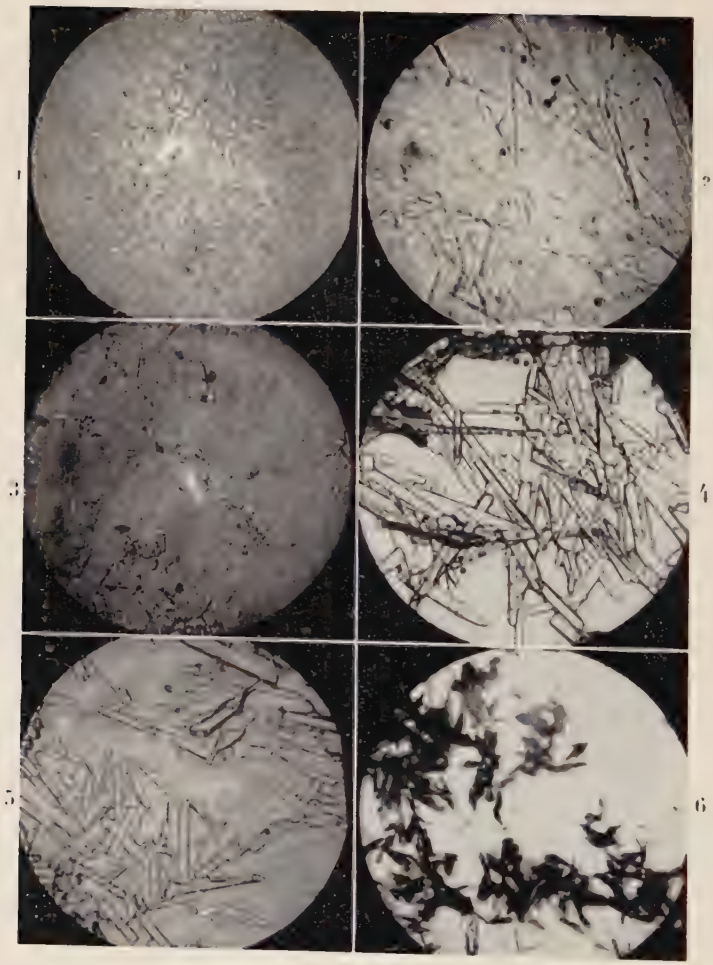
BrM_2		
BrM_0	150°	10 semaines
BrM_2+BrM_0	175°	5 jours
BrM_0	200°	24 heures
BrM_0	200°	5 jours
BrM_b	225°	24 heures
BrM_b	225°	5 jours
#BrM_0	250°	18 heures
#Diflou	250°	7 semaines
BrM_c faible	300°	5 jours
BrM_c "	350°	7 jours
BrM_c "	350°	12 jours
Py	600°	18 heures

PLANCHE VI

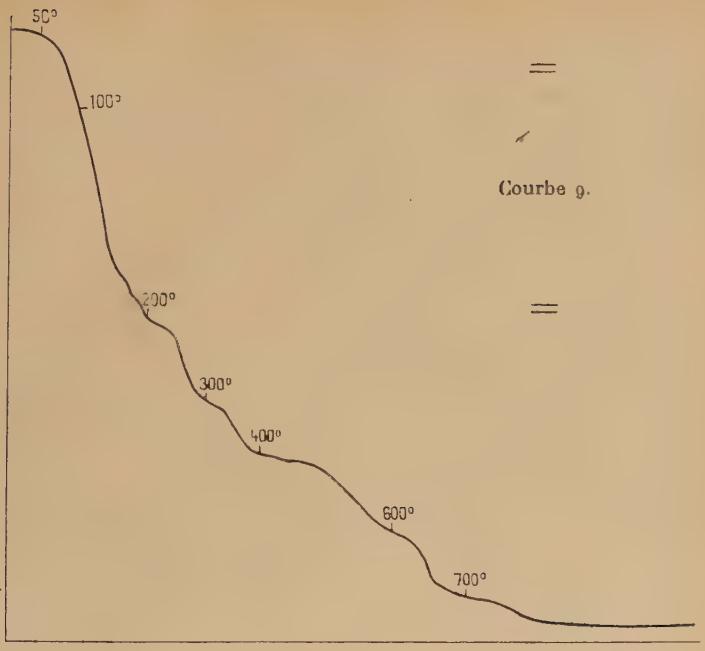


BrM_8		
BrM_0	25°	10 jours
BrM_0	150°	3 semaines
Py	600°	18 heures

PLANCHE VII



1) $Cl_2Ca(PO_4H_2)_2Ca$, $2H_2O$. Paillettes. × 450. — 2) $Cl_2Ca(PO_4H_2)_2$, $2H_2O$. Aiguilles. × 1 000. — 3) $Br_2Ca(PO_4H_2)_2Ca$, $2H_2O$. × 450. — 4) $Br_2Ca(PO_4H_2)_2Ca$, $8H_2O_2$. × 100. — 5) $I_2Ca(PO_4H_2)_2Ca$, $8H_2O$. × 450. — 6) Cl_2Ca, $3(PO_4)_2Ca_3$. × 450.



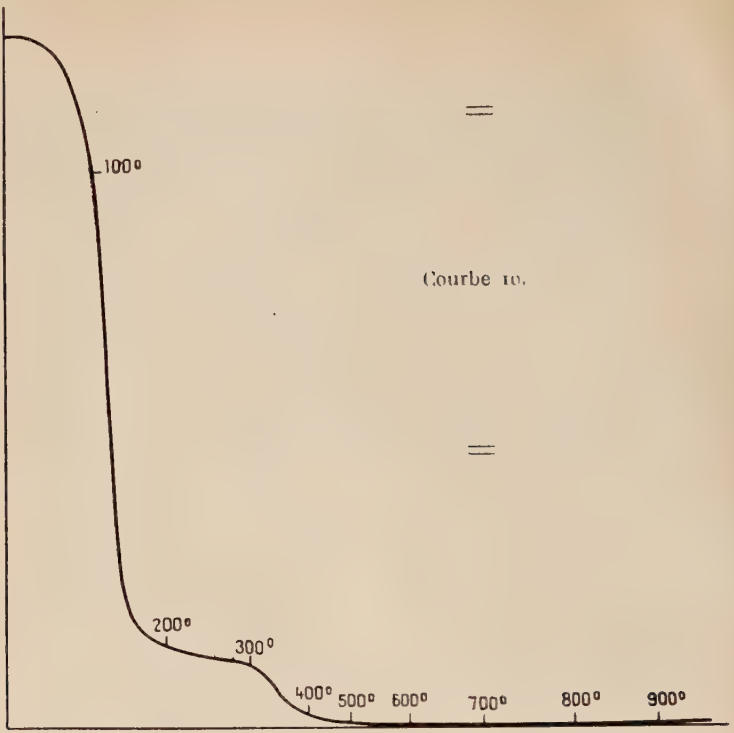
Courbe 9.

de celle du bromophosphate à $8H_2O$; elle met en évidence l'instabilité du composé, déjà signalée lors des préparations. Il semble n'y avoir qu'un seul composé intermédiaire se formant vers 300° ; le pyrophosphate semble apparaître dès 400°.

Examen des spectres de rayons X.

L'examen des spectres de rayons X (voir planches I à VI) nous a servi de procédé d'analyse qualitative rapide par comparaison des diagrammes entre eux ; de plus, ces spectres ont été utilisés pour la détermination des distances des plans réticulaires. De ces données, nous avons pu déduire que les paramètres cristallins des chlorophosphates tricalciques formés par voie humide sont identiques à ceux des composés trouvés par voie sèche.

Par ailleurs, nous avons pu constater l'isomorphisme des chloro et bromophosphates à $2H_2O$ d'une part et de l'autre celui des bromo et iodophosphates à $8H_2O$. Les premiers sont monocliniques ; les autres orthorhombiques.



Courbe 10.

Densités.

Les densités des chloro et bromophosphates monocalciques ont été déterminées à l'aide du xylène, par la méthode du flacon.

Pour le sel $Cl_2Ca(PO_4H_2)_2\ Ca,\ 2H_2O$ nous avons trouvé 2,286 ; la seule valeur trouvée dans la littérature est 2,13, valeur donnée comme approximative par Fox et Clark ([5]).

Pour les sels $Br_2Ca(PO_4H_2)_2Ca\,2H_2O$ et $Br_2Ca(PO_4H_2)_2Ca\ 8H_2O$, nous avons trouvé respectivement 2,561 et 1,95. La densité de l'iodure n'a pu être déterminée à cause de l'instabilité du composé.

La détermination de la densité du chlorophosphate monocalcique à 2 molécules d'eau a permis de préciser que ce sel contient 2 molécules d'eau par maille ([11]).

([11]) L. W. Levy, P. M. de Wolff et J.-P. Vincent, *C. R.*, 1955, **240**, 308 ; L. W. Levy et J.-P. Vincent, *C. R.*, 1955, **241**, 1207.

Ces données permettent de confirmer l'isomorphisme des chloro et bromophosphates à 2 molécules d'eau ; le rapport des masses moléculaires aux densités donne des volumes moléculaires respectivement égaux à 166 cm^3 et 183 cm^3. La différence peut s'expliquer par la dilatation de la maille du bromophosphate ; en effet, nous trouvons pour les distances réticulaires correspondantes 4,34 et 4,43, 2,99 et 3,01, 2,82 et 2,85, 2,66 et 2,70.

CONCLUSION

Nous avons étudié systématiquement les réactions de l'acide phosphorique et de ses sels de calcium sur les chlorures et bromures de calcium et celles de l'acide phosphorique sur l'iodure de calcium.

Nous avons pu ainsi réaliser la synthèse par voie humide des chlorophosphates déjà connus : chlorophosphate monocalcique, wagnérite, apatite et chlorohydroxyapatite.

Nous n'avons pas vu se former par action du bromure de calcium de composés bromés analogues à la wagnérite et à l'apatite ; d'autre part, nous n'avons pas obtenu, comme nous l'avions espéré, d'halogénophosphates dicalciques.

Par contre, nous avons pu réaliser la synthèse de trois bromophosphates et d'un iodophosphate nouveaux :

$Br_2Ca(PO_4H_2)_2Ca.$
$Br_2Ca(PO_4H_2)_2Ca\ 2H_2O.$
$Br_2Ca(PO_4H_2)_2Ca\ 8H_2O.$
$I_2Ca(PO_4H_2)_2Ca\ 8H_2O.$

La stabilité des composés préparés a été étudiée ainsi que leur décomposition thermogravimétrique.

L'étude par les rayons X a permis, en outre de la comparaison et de l'identification des phases solides, d'établir des analogies de formules et d'isomorphisme.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant* : G. MASSON.

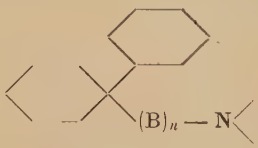
DÉPÔT LÉGAL : 1960, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3379, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4085. — 5-1960.

ÉTUDE DE L'EFFET STÉRIQUE CRÉÉ PAR LE RADICAL CYCLOHEXYL-1 CYCLOHEXYLE (*)

Par Micheline CHARPENTIER

INTRODUCTION

Le but initial de ce travail était la préparation de composés du type :



B étant des chaînons de nature différente et *n* le nombre de ces chaînons, en vue d'étudier leur activité pharmacologique.

Comme matière première, nous avions à notre disposition l'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique :

Le problème pour nous était donc, à partir de ce composé, d'allonger et de modifier la chaîne fixée sur le radical cyclohexyl-1 cyclohexyle.

Très rapidement, nous nous sommes heurtée à des difficultés dues à l'empêchement stérique créé par le radical cyclohexyl-1 cyclohexyle sur les fonctions avoisinantes.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques et soutenue le 16 avril 1958 devant la commission d'examen.

Aussi, pour apporter une contribution à la connaissance du rôle de l'effet stérique, avons-nous entrepris une étude plus approfondie de composés comportant ce radical. Ce radical présente en effet une configuration stérique intéressante et non étudiée jusqu'alors.

Le problème de l'effet stérique est très ancien. Le terme d'« empêchement stérique » a été lancé par Kehrmann en 1889. Cette expression, originellement, traduit une gêne stérique due aux atomes voisins d'un centre réactionnel lors de l'approche d'un réactif. Cette notion permit d'interpréter correctement certains phénomènes, mais fut aussi employée abusivement pour expliquer des réactions « anormales » dont on ne comprenait pas le mécanisme (1). Ces erreurs d'interprétation étaient souvent dues au faible développement de la théorie électronique et partant, au manque de connaissance des mécanismes réactionnels. En effet, les auteurs ne distinguaient pas l'effet stérique proprement dit, de la polarité de la molécule et des influences polarisantes du substituant et des solvants ; de plus, comme le dit Hughes (2) « une difficulté particulière a été sans aucun doute créée dans l'esprit des chercheurs par une fausse conception persistant dans les annales de la chimie, à savoir qu'un mécanisme indiqué représente la seule et l'unique voie possible pour la réaction envisagée... or, une réaction peut suivre différents mécanismes, dans des conditions peu différentes ».

Dans les 25 dernières années, l'étude du problème de l'effet stérique a fait de grands progrès (3). Nous donnerons ici la définition de l'importance de l'effet stérique dans le cas de composés non aromatiques (*) : l'importance de l'effet stérique lors d'une réaction est déterminée par la différence de compression (de tension dans certains cas particuliers) entre la molécule et l'état de transition. De cette définition il découle que l'effet stérique est susceptible de se manifester non seulement par un ralentissement de la réaction mais aussi par une accélération : en effet, si la compression est plus faible dans l'état de transition que dans la molécule, l'effet stérique se traduira par une accélération.

A titre d'exemple type, nous donnerons l'interprétation du rôle de l'effet stérique dans les réactions de substitution, réactions où *l'effet stérique se manifeste lorsque l'atome situé en α du radical encombrant est le siège réactionnel, manifestation la plus générale de l'effet stérique en série aliphatique* (4).

---

(1) G. Vavon, Empêchement stérique. *Traité de Chimie organique*, t. **2**, fasc. 2, Masson, Paris, pp. 851 à 940.

(2) E. D. Hugues, *Quart. Rev.*, 1948, 107.

(3) M. S. Newman, *Steric Effects in Organic Chemistry*. Wiley Sons, 1956.

(*) En série aromatique, à cause du phénomène de la conjugaison, le problème de l'effet stérique est plus complexe.

(4) E. L. Eliel, *Steric Effects in Organic Chemistry*. Wiley Sons, 1956.

On sait qu'une même réaction de substitution

$$Y^- + \diagup\!\!\diagdown C - X \rightarrow X^- + Y - C\diagup\!\!\diagdown$$

peut s'effectuer par deux mécanismes :

1° Le mécanisme communément appelé Sn_1 qui implique pour le stade déterminant la vitesse réactionnelle un état de transition où le carbone siège de la réaction ne se trouve plus lié covalentiellement qu'à trois atomes (ces trois atomes ainsi que le carbone tendent à être dans un même plan), la quatrième valence étant presque complètement rompue :

Mécanisme Sn_1

$$\diagup\!\!\diagdown C - X \rightarrow \diagup\!\!\diagdown C - X \rightarrow \diagup\!\!\diagdown C^+ + X^- \text{ stade lent}$$

$$\diagup\!\!\diagdown C^+ + Y^- \rightarrow \diagup\!\!\diagdown C - Y \text{ stade rapide.}$$

2° Le mécanisme bimoléculaire communément appelé Sn_2 qui implique un état de transition où le carbone siège de la réaction se trouve lié à cinq atomes, ces cinq atomes ayant des positions spatiales bien définies (fig. 1).

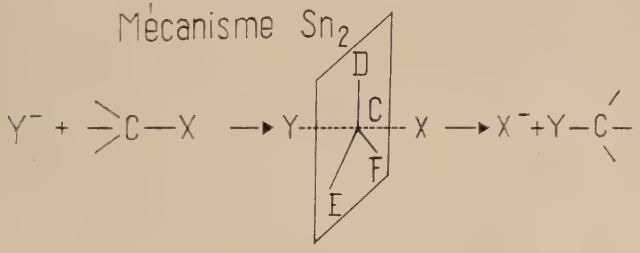


Fig. 1.

X, C et Y sont liés par des semi-valences et se trouvent alignés sur une droite perpendiculaire au plan dans lequel se trouvent l'atome de carbone C et les substituants D, E et F qui lui sont liés covalentiellement, les angles que font les liaisons étant de 120°.

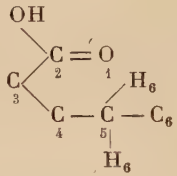
De ces données sur le déroulement stérique des deux mécanismes des réactions de substitution, il a été possible de tirer plusieurs conclusions étayées par de nombreux travaux :

1° Une compression stérique de la molécule réactante favorisera le mécanisme Sn_1 puisque l'état de transition se trouvera moins com-

primé ; dans certains cas où la molécule est particulièrement comprimée on observera même un phénomène d'accélération de la réaction (*).

2° Au contraire, une compression stérique de la molécule réactante défavorisera le mécanisme Sn_2 puisque, dans ce cas, l'état de transition se trouve encore plus comprimé et l'on observera un phénomène de ralentissement de la réaction ou même une inhibition totale de la réaction.

La définition que nous avons donnée de la grandeur de l'effet stérique a permis récemment à Newman [5] de « moderniser » l'hypothèse émise dès 1890 par Bischoff (**) [6] [7] pour interpréter le phénomène peu étudié en série aliphatique de la manifestation lointaine d'un empêchement stérique, au-delà de l'atome situé en α du radical encombrant (phénomène que nous avons nous-même observé, comme nous le verrons au cours de ce travail). Newman a énoncé une règle empirique qu'il a dénommée « la règle des six » et qui peut être ainsi formulée : « Plus grand est le nombre d'atomes en position 6, plus grand sera l'empêchement stérique lors des réactions comportant l'addition sur une fonction contenant une double liaison. »



Ce qui, par exemple, explique pourquoi en passant de l'acide propionique $CH_3 - CH_2 - COOH$ à l'acide tertiobutyl acétique $(CH_3)_3C - CH_2 - COOH$, la vitesse d'estérification diminue de 36 fois, alors qu'en passant de l'acide acétique $CH_3 - COOH$ à l'acide triméthyl acétique $(CH_3)_3C - COOH$, elle ne diminue que de 26 fois.

L'hypothèse de Bischoff, qui admet que les atomes d'une chaîne aliphatique sont arrangés dans une structure « enroulée » et que pour cette structure, ce sont précisément les atomes en position 6 qui sont les plus proches du centre réactionnel, a permis à Newman d'interpréter ces faits en précisant que cette structure particulière provoque une

---

(*) Dans certains cas particuliers où, pour des raisons conformationnelles, l'ion carbonium intermédiaire ne peut pas être plan, on observera quand même pour le mécanisme Sn_1 un phénomène d'empêchement.

(5) M. S. Newman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4783.

(**) Il nous paraît du reste étonnant que, dans ses travaux, Newman ne mentionne pas le nom de Bischoff.

(6) C. A. Bischoff, *Ber.*, 1890, **23**, 3414.

(7) C. A. Bischoff et P. Walden, *Handbuch der stereochimie*. Verlag von Bechhold, Francfort-a.-M., 1894, pp. 115 à 117.

compression stérique supplémentaire dans l'état de transition de la réaction.

C'est en partant de ces données, que nous avons abordé l'étude du comportement chimique de composés comportant le radical cyclohexyl-1 cyclohexyle que nous désignerons souvent pour faciliter notre exposé par le symbole Rcy.

Ce travail ne comportera pas une évaluation quantitative de l'effet stérique créé par le radical cyclohexyl-1 cyclohexyle. L'examen des modèles du type Barton (8) nous a cependant permis d'évaluer qualitativement les différences de compression entre la molécule réactante et les états de transition présumés des réactions étudiées.

Notre travail comprendra trois parties :

Première partie. — *Résultats.*

Chapitre Premier. — Préparations et étude de quelques composés obtenus directement à partir de l'acide cyclohexyl-cyclohexane carboxylique.

Chapitre II. — Étude des énolates magnésien et sodique de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone.

Deuxième partie. — *Discussion.*

Chapitre Premier. — Effet stérique du radical cyclohexyl-1 cyclohexyle sur le carbone situé en α.

Chapitre II. — Effet stérique du radical cyclohexyl-1 cyclohexyle lors de l'énolisation de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone.

Troisième partie. — *Partie expérimentale.*

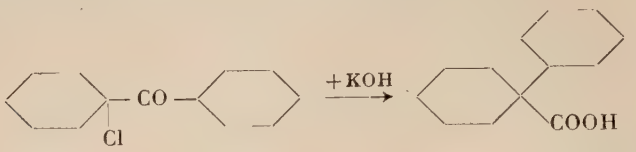
PREMIÈRE PARTIE

RÉSULTATS

Tous les composés que nous avons préparés au cours de ce travail ont été obtenus directement ou indirectement à partir du chlorure de l'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique :

(8) D. H. R. Barton, *Chem. Ind.*, 1956, 1136.

qui se prépare avec un excellent rendement à partir de l'acide correspondant. Ce dernier a été isolé pour la première fois par Tchoubar [9], il résulte d'une transposition de Favorsky lors de la déshalogénation par la potasse solide de la chloro-1 dicyclohexylcétone :

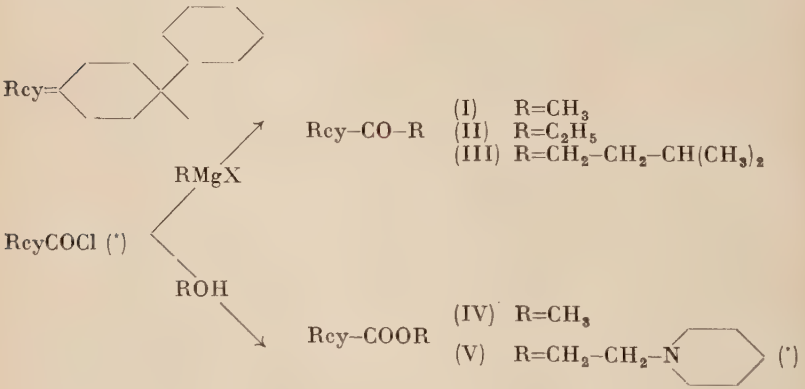


CHAPITRE PREMIER

Composés obtenus directement à partir du chlorure de l'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique.

(Préparations et étude).

Le schéma suivant indique la préparation de ces composés ; les composés marqués d'un astérisque ont déjà été décrits par d'autres auteurs [9] [10].



Au cours de ces premières expériences, le comportement du chlorure de l'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique Rcy — CO — Cl a mis en évidence l'effet stérique créé par le radical cyclohexyl-1 cyclohexyle. En effet l'action de réactifs typiquement nucléophiles comme l'ammoniaque ou la diéthylamine sur ce chlorure d'acide est une réaction

---

[9] B. Tchoubar, *Comptes Rendus*, 1949, **228**, 580.
[10] M. Kopp et B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 84.

lente ([11]). Notons aussi parmi les propriétés de ce composé qu'il n'est pas du tout hydrolysé par lavage avec une solution aqueuse saturée de carbonate de soude, et même avec une solution de soude à 10 p. 100, mais qu'au contraire il s'hydrolyse très facilement en présence d'une solution aqueuse de nitrate d'argent ou d'acide minéral.

Dans les paragraphes suivants nous décrirons les préparations et quelques propriétés des quatre catégories de composés mentionnées dans le schéma précédent.

A. — **Etude de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone**

$$Rcy - CO - CH_3 \qquad (I)$$

de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) éthyl cétone

$$Rcy - CO - C_2H_5 \qquad (II)$$

de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) isoamyl) cétone

$$Rcy - CO - CH_2 - CH_2 - CH(CH_3)_2 \qquad (III)$$

Préparations. — Ces trois cétones ont été préparées avec d'excellents rendements (de l'ordre de 90 p. 100) par une méthode aujourd'hui classique pour les cétones dont le carbonyle est encombré : le chlorure de l'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique est additionné à un réactif de Grignard ([12]) :

$$Rcy - COCl + RMgX \xrightarrow{+ H_2O} Rcy - CO - R.$$

Réactions d'addition sur le carbonyle. — *Pour ces trois cétones, un certain nombre d'expériences ont montré la difficulté des réactions d'addition sur le carbone du carbonyle.*

— Il n'y a pas formation de semi-carbazones.

— Il n'y a formation d'oxime que dans le cas de la cétone (I) et encore cette réaction est-elle lente et ne s'effectue-t-elle qu'en présence de pyridine.

— L'action du bromure de méthyl magnésium ne conduit pas à l'alcool tertiaire correspondant, mais à l'énolate bromomagnésien avec un rendement quantitatif.

— Par fusion alcaline, nous n'avons jamais pu mettre en évidence la formation de l'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique.

— L'hydrogénation catalytique de la cétone (I) échoue à pression ordinaire et à température ambiante

Il est à noter que l'oxydation de ces composés par l'acide nitrique fumant s'effectue aussi très aisément (formation de l'acide $Rcy - CO_2H$).

([11]) M. Charpentier-Morize, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 497.

([12]) M. S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*. Constables, London 1954, pp. 712 et 713.

L'ensemble de ces propriétés est assez caractéristique de cétones pour lesquelles l'attaque du carbone du carbonyle est gênée, elles étaient plus ou moins prévisibles comme nous le verrons dans la deuxième partie de ce travail.

Sodation et bromuration de la cétone $Rcy-CO-CH_3$ (I). — Les expériences relatives à ces réactions nous ont plutôt surprise.

— La sodation de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone est très lente :

$$Rcy-CO-CH_3 + NH_2Na \rightarrow NH_3 + Rcy-\underset{\underset{O-Na.}{|}}{C}=CH_2$$

Trois jours de chauffage à ébullition dans le toluène sont nécessaires pour obtenir la disparition totale de l'amidure de sodium.

— La bromuration de cette même cétone a mis en évidence un phénomène inattendu : en effet, si nous avons facilement obtenu la cétone monobromée correspondante par action du brome à température ambiante, par contre nous n'avons pas pu obtenir de bromuration par action de l'hypobromite de sodium, même en laissant le mélange réactionnel à 37° pendant 48 heures.

Ces derniers résultats nous ont incitée à trancher par des expériences concluantes deux questions qu'ils soulèvent :

1° Il était intéressant de savoir dans quelle mesure la bromuration en milieu acide est sensible à la présence du radical cyclohexyl-1 cyclohexyle. Aussi, avons-nous bromé simultanément la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone et la pinacoline (une demi-molécule de brome pour une molécule de chacune de ces cétones dans un mélange d'éther et de chloroforme). Nous avons choisi la pinacoline $(CH_3)_3C-CO-CH_3$ cétone méthylée car, comme la cétone (I) elle possède un radical tertiaire adjacent au carbonyle, mais avec des substituants peu volumineux. Nous avons ainsi pu mettre en évidence, après avoir vérifié qu'il n'y avait pas de transbromuration entre la pinacoline bromée et la cétone (I), que les vitesses de bromuration des deux cétones ne diffèrent pas sensiblement l'une de l'autre. Cette expérience montre en effet que la bromuration de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone est tout au plus trois fois plus lente que celle de la pinacoline, ce qui, en termes d'empêchement stérique, est insignifiant.

Les résultats de cette expérience montrent donc *qu'en milieu acide dans une solution d'éther et de chloroforme, la vitesse de bromuration de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone n'est pas notablement ralentie par la présence du radical cyclohexyl-1 cyclohexyle.*

2° Il était important de vérifier qu'effectivement la bromuration de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone n'a pas lieu en milieu alca-

lin. En effet, la cétone bromée résultant de cette réaction était susceptible, dès sa formation, de réagir avec les ions hydroxyles présents dans le milieu réactionnel pour redonner la cétone initiale, ou, en d'autres termes, la cétone bromée pouvait être beaucoup moins stable que la cétone non bromée (*).

$$Rcy-CO-CH_3 \underset{OH^-}{\overset{+\,BrONa}{\rightleftharpoons}} Rcy-CO-\overset{\delta}{C}H_2-Br.$$

Nous avons donc mis la cétone $Rcy-CO-CH_2Br$ en présence d'une solution dioxanique aqueuse de soude de même concentration que celle utilisée dans la réaction avec l'hypobromite, et nous avons constaté que cette cétone bromée est au contraire particulièrement résistante, car au bout de 48 heures à 37° nous l'avons intégralement récupérée.

Cette expérience montre donc qu'*en milieu alcalin la bromuration de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone est entravée par la présence du radical cyclohexyl-1 cyclohexyle.*

Essais d'alcoylation, d'hydroxyalcoylation et d'aminoalcoylation de la cétone $Rcy-CO-CH_3$ (I). — Parmi les propriétés de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone, nous devons aussi noter son absence totale de réactivité vis-à-vis des réactifs classiques d'alcoylation (amylate tertiaire de sodium + halogénure), d'hydroxyalcoylation (formol + soude) et d'aminoalcoylation (chlorhydrate d'amine + formol ou trioxyméthylène ; amine + formol ou trioxyméthylène ; méthylène *bis*-pipéridine) (*).

L'échec de l'aminoalcoylation n'est pas dû à la position défavorable de l'équilibre : la β-aminocétone dont la préparation est décrite page 612 est parfaitement stable dans les conditions de la réaction de Mannich.

B. — Étude du cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylate de méthyle (IV) et du cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylate de β-pipéridino éthyle (V).

Préparations. — Nous ne parlerons pas de la préparation de l'ester (V), ce composé ayant déjà été décrit [10]. L'ester (IV) a été préparé très aisément par action de l'alcool méthylique sur le chlorure de

(*) Cette dernière réaction paraissait d'autant plus vraisemblable que la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) bromométhyl cétone traitée par CH_3MgBr donne quantitativement la cétone (I)

$$Rcy-CO-CH_2Br \xrightarrow[+\,H_2O]{+\,CH_3MgBr} Rcy-CO-CH_3.$$

l'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique en présence de pyridine.

$$RcyCOCl \xrightarrow[\text{pyridine}]{+CH_3OH} Rcy-COOCH_3. \qquad (IV)$$

Réactions effectuées. — Nous avons pu faire quelques observations relatives à la saponification de ces esters et à l'action du bromure de méthyl magnésium sur ces composés.

Saponification. — En milieu alcalin, la saponification de l'ester (IV) est pratiquement nulle.

Au contraire, en présence d'acide sulfurique concentré *à froid*, la saponification de ces esters est très facile : au bout de 3 minutes on obtient dans les deux cas environ 85 p. 100 d'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique. Ce résultat est d'autant plus surprenant que les esters méthylés des acides aliphatiques non encombrés ne se saponifient, par l'acide sulfurique concentré, que très lentement ([13]).

Action du bromure de méthyl magnésium. — L'ester (V) mis en présence d'un grand excès de bromure de méthyl magnésium ne réagit pas après un chauffage de 8 heures à ébullition de l'éther.

L'ester (IV) chauffé 16 heures également en présence d'un grand excès de bromure de méthyl magnésium, mais à ébullition de l'oxyde de butyle, donne la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone (I) avec un rendement de 65 p. 100.

L'addition du bromure de méthyl magnésium sur la fonction ester est donc très lente, de plus il n'y a formation ni de l'alcool tertiaire correspondant, ni de l'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique ; alors que l'acide constitue souvent le produit de la réaction entre les organomagnésiens et les esters encombrés ([14]).

C. — Étude du paratoluènesulfonate $RcyCH_2OTos$.

Préparation. — La préparation de l'alcool $Rcy-CH_2OH$ a été décrite antérieurement ([11]). Le paratoluènesulfonate dérivé de cet alcool se prépare facilement par action du chlorure de l'acide paratoluènesulfonique en solution pyridinique :

$$Rcy-CH_2OH \xrightarrow{+ClSO_2C_6H_4CH_3} Rcy-CH_2-O-SO_2C_6H_4CH_3.$$

(*) Un certain nombre d'essais d'aminoalcoylation ont été effectués en laissant le mélange réactionnel plusieurs mois à 37°.

([13]) A. Bradley et M. E. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1575.

([14]) M. S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances Constable*, London, 1954, p. 567.

Réactions effectuées. — Nous avons pu faire quelques constatations relatives à la réactivité de ce composé.

1° Ce composé mis en présence de malonate d'éthyle sodé pendant 36 heures à ébullition dans le benzène est inerte, contrairement aux paratoluènesulfonates non encombrés ; il est récupéré quantitativement. Cette réaction, dont le schéma général est représenté ci-dessous, avait pour but la synthèse de l'acide $Rcy-CH_2-CH_2-COOH$ ([15]) :

$$R-CH_2-O-SO_2C_6H_4CH_3 + CH(Na)(CO_2C_2H_5)_2 \rightarrow NaO-SO_2C_6H_4CH_3 + R-CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2$$

$$R-CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2 \rightarrow R-CH_2-CH_2-COOH.$$

2° Ce même composé réagit lentement avec INa en solution acétonique (réaction de substitution Sn_2). Au bout de 65 heures à 80°, 19 p. 100 seulement de paratoluènesulfonate ont réagi.

Les résultats de ces deux dernières expériences s'ajoutent à ceux obtenus dans le cas des cétones (I) (II) et (III) : *L'attaque, par un réactif, du carbone adjacent au radical cyclohexyl-1 cyclohexyle est empêchée, que ce carbone soit trigonal comme dans le cas des cétones, ou qu'il soit tétraédrique comme dans le cas du paratoluènesulfonate.*

CHAPITRE II

Étude des énolates magnésien et sodique de la (cyclohéxyl-1 cyclohéxyl) méthyl cétone.

Nous avons vu dans le premier chapitre que toutes les méthodes classiques d'alcoylation, d'aminoalcoylation et d'hydroxyalcoylation de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone échouent.

Aussi avons-nous tenté l'emploi de méthodes peu classiques et même nouvelles pour réaliser ces réactions, en utilisant intermédiairement les énolates halogénomagnésien et sodique de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone (I). Nous avons vu en effet que ces énolates sont accessibles : l'énolate sodique se forme, très lentement, il est vrai, et à chaud mais il ne donne pas de réaction de condensation avec la cétone non encore sodée ; le rendement en énolate sodique est quantitatif.

([15]) W. Herz, *J. Org. Chem.*, 1955, **20**, 1062.

A. — Réactions effectuées avec l'énolate bromomagnésien de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone $Rcy-\underset{\underset{OMgBr}{|}}{C}=CH_2$.

Le tableau (A) récapitule les expériences que nous avons effectuées sur l'énolate bromomagnésien de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone. La plupart de ces réactions ont été effectuées en ajoutant le réactif à l'énolate ; seules les expériences (4 *bis*) et (7) ont été effectuées en ajoutant l'énolate au réactif.

Tableau A

Expériences effectuées sur l'énolate bromomagnésien de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone.

	Réactifs	Produits obtenus (*)
1	Br_2 + énolate	$Rcy-CO-CH_2Br$ (Rendt 84 p. 100) (**)
2	CO_2 + énolate	$Rcy-CO-CH_2-COOH$ (Rendt 50 p. 100)
3	$(C_2H_5)_2N-CH_2-C\equiv N$ + énolate	$Rcy-CO-CH_2-C(=NH)-CH_2-N-(C_2H_5)_2$ (Rendt ~ 60 p. 100)
4	$(C_2H_5)_2N-CH_2-OC_2H_5$ + énolate	Produit de condensation non aminé + produit aminé non identifié
4 bis	Énolate $(C_2H_5)_2N-CH_2-OC_2H_5$	$Rcy-CO-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$ (Rendt 75 p. 100) (VI)
5	$(C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2Cl$ + énolate	$Rcy-CO-CH_2-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$ (Rendt 6 p. 100)
6	$(CH_3)_2CH-CH_2Br$ + énolate (Br_2Mg ou Cl_3Fe)	Pas de réaction même en chauffant plusieurs heures à ébullition de l'oxyde de butyle
7	Énolate + CH_3CHO	($Rcy-CO-CH=CH-CH_3$ + $Rcy-CO-CH_2-CHOH-CH_3$) (Rendt ~ 60 p. 100)

(*) Nous ne mentionnons pas dans cette colonne la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone dont nous avons toujours isolé une certaine quantité.

(**) Les rendements indiqués dans ce tableau sont calculés à partir de l'énolate bromomagnésien.

A notre connaissance, seules les réactions (1) (2) et (7) appliquées à divers énolates halogénomagnésiens se trouvent mentionnées dans la littérature ([16]).

La réaction (3) est intéressante car elle ouvre une voie d'accès à diverses β-dicétones; en effet par hydrolyse acide l'imine obtenue se transforme en cétone :

$$Rcy-CO-CH_2-C(=NH)-CH_2-N(C_2H_5)_2 \xrightarrow[HCl]{H_2O} Rcy-CO-CH_2-CO-CH_2-N(C_2H_5)_2(HCl).$$

(VII)

La comparaison des expériences (4) et (4 *bis*) montre l'importance de l'ordre d'addition des réactifs.

La réaction (4 *bis*) nous a permis de réaliser l'alminoalcoylation de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone. De plus en réalisant par cette méthode l'aminoalcoylation de la pinacoline, nous avons montré que cette méthode d'aminoalcoylation est susceptible d'être généralisée aux cétones α-trisubstituées du type $>C-CO-CH_3$; or, ce sont précisément pour ces cétones que la réaction de Mannich échoue ou donne de très mauvais rendements ([17]) ([18]) ([19]).

Enfin, la réaction (7) montre que l'hydroxyalcoylation de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone est possible par l'intermédiaire de l'énolate bromomagnésien correspondant.

Nous noterons ici quelques propriétés curieuses des composés (VI) et (VII) que nous avons observées lors de l'identification de ces deux composés.

1° La β-amino cétone (VI) $Rcy-CO-CH_2-CH_2N(C_2H_5)_2$ est remarquablement stable en milieu acide : le chlorhydrate de ce composé chauffé 5 heures en milieu fortement acide avec entraînement à la vapeur, au lieu de conduire à la cétone éthylénique attendue ([20]) est récupéré dans son intégralité. L'iodométhylate de cette même cétone, placé dans les conditions de la réaction d'Hofmann ne conduit pas non

---

([16]) M. S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*. Constable, London, 1954, pp. 180, 194, 348, 729.

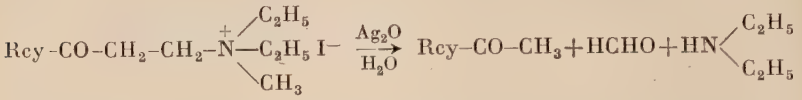
([17]) C. Mannich et W. Hof, *Arch. Pharm.*, 1927, **265**, 589.

([18]) C. Mayer, *Thèse Paris*, 1939, 26.

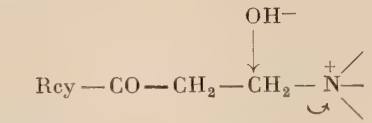
([19]) H. E. Zaug, M. Freifelder et B. W. Horrom, *J. Org. Chem.*, 1950, **15**, 1191.

([20]) F. F. Blicke, *Organic Reactions*. Wiley Sons, 1942, **1**, 303.

plus à la cétone éthylénique attendue mais à la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone et à du formol résultant de la coupure de la molécule :



Cette coupure peut s'interpréter par la formation dans le milieu réactionnel du cétol Rcy — CO — CH_2 — CH_2OH résultant d'une réaction de substitution :



Il est connu en effet que cette réaction peut avoir lieu dans les conditions de la réaction d'Hofmann [21]. Le cétol est ensuite susceptible de subir au sein du milieu réactionnel, qui est fortement basique, la réaction inverse de l'hydroxyalcoylation :

$$Rcy — CO — CH_2 — CH_2OH \rightarrow HCHO + Rcy — CO — CH_3.$$

2° La β-dicétone (VII) Rcy — CO — CH_2 — CO — CH_2 — $N(C_2H_5)_2$ chauffée plusieurs heures avec de la potasse méthanolique ne conduit pas à l'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique ou à la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone, mais reste intacte. Cependant, mis en contact avec de l'acide nitrique fumant, ce composé donne l'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique.

B. — Réactions effectuées avec l'énolate sodique de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone Rcy — C(O — Na) = CH_2.

Le tableau B récapitule les expériences que nous avons effectuées.

Les réactions (9) et (10) de ce tableau montrent que par l'intermédiaire de l'énolate sodipue l'alcoylation de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone est possible.

La réaction (13) montre que l'aminoalcoylation de cette même cétone est aussi possible par l'intermédiaire de l'énolate sodique. A notre connaissance, l'aminoalcoylation d'une cétone par l'intermédiaire de

---

[21] W. Hanhart et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1927, 997.

l'énolate sodique n'a encore jamais été effectuée. Il est à noter que les expériences (14) et (15) montrent qu'une telle réaction est particulièrement sensible à la nature du solvant.

TABLEAU B

Expériences effectuées sur l'énolate sodique de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone.

	Réactifs	Conditions de la réaction	Produits obtenus (*)
8	Br_2	Réaction instantanée à froid.	Rcy — CO — CH_2Br (Rendt 80 p. 100)
9	$BrCH_2 — CH(CH_3)_2$	Chauffage de la solution toluénique à ébullition pendant 15 jours.	Rcy — CO — CH_2 — CH_2 — $CH(CH_3)_2$ (Rendt 50 p. 100)
10	$Cl — CH_2 — CH_2 — N(C_2H_5)_2$	Chauffage à ébullition de la solution toluénique pendant 6 heures.	Rcy — CO — $(CH_2)_3$ — $N(C_2H_5)_2$ (Rendt 40 p. 100
11	$C_2H_5O — CH_2 — N(C_2H_5)_2$	Chauffage de la solution toluénique à ébullition pendant 1/4 d'heure.	Pas de réaction
		Chauffage de la solution toluénique à ébullition pendant 18 heures.	Pas de réaction
12	CH_3CHO	A froid.	Rcy — CO — CH = CH — CH_3 + Rcy — CO — CH_2 — CHOH — CH_3 (Rendt ~ 10 p. 100)
13	Trioxyméthylène + $HN(C_2H_5)_2$	Addition de diméthyl formamide et chauffage à reflux pendant 16 heures.	Rcy — CO — CH_2 — CH_2 — $N(C_2H_5)_2$ (Rendt 20 p. 100)
14	Formol (solution aqueuse) + $HN(C_2H_5)_2$	Addition d'alcool isoamylique et chauffage à reflux pendant 16 heures.	Pas de réaction
15	Trioxyméthylène + $HN(C_2H_5)_2$	Addition de dioxane. Chauffage à reflux pendant 16 heures.	Pas de réaction

(*) Nous ne mentionnons pas dans cette colonne la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone dont nous isolons toujours une certaine quantité.

DEUXIÈME PARTIE

DISCUSSION

Les résultats rapportés dans la première partie de cet exposé montrent que l'effet stérique du radical cyclohexyl-1 cyclohexyle s'exerce non seulement sur le carbone situé en α de ce radical mais aussi sur le carbone situé en β et les atomes portés par ce dernier.

Nous nous proposons dans ce qui va suivre de discuter ces résultats en nous appuyant sur les données théoriques et expérimentales concernant le rôle du facteur stérique.

Conformation du radical cyclohexyl-1 cyclohexyle.

Tout au long de cette discussion nous avons admis une conformation définie du radical cyclohexyl-1 cyclohexyle. Il est connu que la conformation chaise d'un cycle cyclohexyle est la plus stable ([22]) ([23]).

Nous avons donc admis pour chacun des cycles la conformation chaise.

Il est connu aussi que si un même carbone d'un cycle cyclohexanique porte deux substituants différents la conformation la plus avantageuse d'un tel composé sera celle où le substituant le plus volumineux se trouve en position équatoriale. Bibliographie détaillée ([24]).

Nous avons donc admis aussi que *les deux cycles du radical cyclohexyl-1 cyclohexyle sont en position équatoriale l'un par rapport à l'autre.* Effectivement, l'examen des modèles, du type Barton ([8]) ou du type Stuart, montre une interaction beaucoup plus grande entre les deux cycles cyclohexaniques lorsque ces derniers sont en position axiale l'un par rapport à l'autre, ou si l'un est axial et l'autre équatorial.

Ces deux conditions structurales étant admises, pour trouver la position privilégiée des différents groupements fonctionnels reliés au radical cyclohexyl-1 cyclohexyle, nous nous sommes servie des modèles du type Barton et nous avons cherché la position dans laquelle la distance moyenne entre les atomes est la plus grande.

([22]) D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc.*, 1953, 1027.
([23]) H. D. Orloff, *Chem. Rev.*, 1954, **54**, 347.
([24]) H. D. Orloff, *Chem. Rev.*, 1954, **54**, 347.

La conformation la plus privilégiée de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone par exemple est représentée par le schéma suivant (fig. 2) :

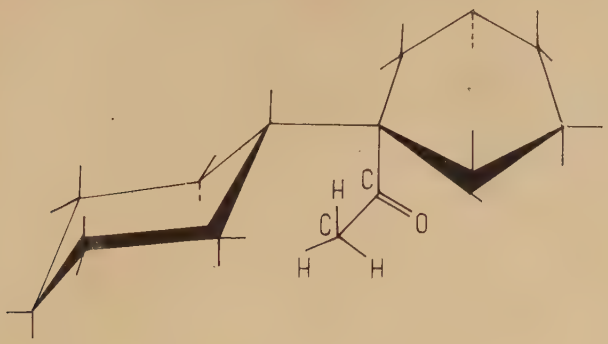


Fig. 2.

Il faut noter qu'un grand nombre de conformations de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone, par exemple, impliquent une contrainte stérique de la molécule. Par conséquent, lors d'un processus réactionnel donné, l'exigence stérique de l'état de transition est susceptible de diminuer encore le nombre des conformations privilégiées de la molécule. Certains états de transition peuvent imposer entre plusieurs atomes une distance inférieure à la somme de leurs rayons de Van der Waals, ce qui peut entraîner une très forte augmentation de la force d'interaction entre ces atomes. Il est admis, en effet, que pour une distance inférieure aux rayons de Van der Waals, l'interaction entre deux atomes est une fonction exponentielle de l'inverse de cette distance ([25]).

CHAPITRE PREMIER

Effet stérique du radical cyclohexyl-1 cyclohexyle sur le carbone situé en α

L'objet du présent travail étant de déterminer le rôle du radical cyclohexyl-1 cyclohexyle dans les propriétés chimiques des divers composés que nous avons étudiés, nous discuterons nos résultats en fonction des données actuelles du problème de l'effet stérique exposées dans l'introduction générale de ce travail.

([25]) D. H. R. Barton et R. C. Cookson, *Quart. Rev.*, 1956, 44.

A. — Réactions dont le stade déterminant la vitesse réactionnelle implique le passage par un ion acylium (mécanisme du type Sn_1).

Nous ne développerons pas la discussion pour de telles réactions. En effet il est connu que ces réactions ne sont pas sensibles à l'empêchement stérique. Bibliographie détaillée ([26]). Les ions acyliums ($R—C{=}O^+$) étant moins comprimés que la molécule initiale. Le tableau C suivant ne fait que récapituler de telles réactions pour lesquelles nous n'avons effectivement pas observé un phénomène d'empêchement stérique.

TABLEAU C

Réactions non sensibles à l'empêchement stérique.

Composés	Réactions
Rcy — COCl	Hydrolyse par une solution aqueuse de NO_3Ag ou d'acide minéral.
Rcy — COOR R = CH_3 (IV) R = $CH_2—CH_2—N$ (V)	Hydrolyse par SO_4H_2 concentré (*).

(*) Si l'on compare les résultats de ces expériences à ceux obtenus par Bradley et Hill (13) pour la saponification dans ces mêmes conditions d'esters peu encombrés, on est tenté de conclure que le radical cyclohexyl-1 cyclohexyle est favorable à la formation de l'ion acylium.

B. — Réactions dont le stade déterminant la vitesse réactionnelle implique l'addition d'un réactif typiquement nucléophile (mécanisme Sn_2 et addition sur un carbonyle).

Nous ne développerons pas non plus la discussion pour ces réactions ; en effet, il est connu qu'elles sont très sensibles à l'empêchement stérique [Bibliographie détaillée ([26]), p. 201 à 248], les différents

(*) Si l'on compare les résultats de ces expériences à ceux obtenus par Bradley et Hill ([13]) pour la saponification dans ces mêmes conditions d'esters peu encombrés, on est tenté de conclure que le radical cyclohexyl-1 cyclohexyle est favorable à la formation de l'ion acylium.

([26]) M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*. Wiley Sons, 1956, pp. 218, 219, 225 et 226

états de transition étant tous plus comprimés que la molécule initiale. Le tableau D ne fait que récapituler les réactions de ce type pour lesquelles nous avons observé un empêchement stérique certain.

TABLEAU D

Réactions sensibles à l'empêchement stérique.

Composés	Réactions
Rcy — COCl	Formation d'amides. Hydrolyse alcaline.
Rcy — CO — R R = CH_3 (I) R = C_2H_5 (II) R = $CH_2 — CH_2 — CH(CH_3)_2$ (III)	Formation de semicarbazones. Formation d'oximes.
Rcy — COOR R = CH_3 (IV) R = $CH_2 — CH_2 — N$ (V)	Hydrolyse alcaline.
Rcy — $CH_2 — OSO_2C_6H_4CH_3$	Réaction avec le malonate sodé. Réaction avec l'iodure de sodium.

C. — Réactions avec les organomagnésiens.

Le tableau E rappelle les réactions que nous avons effectuées avec le bromure de méthyl magnésium.

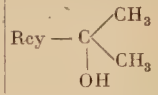
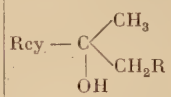
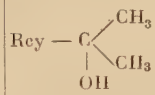
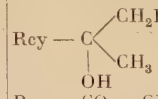
Certains de ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs, en effet :

1° Seuls les chlorures d'acide dont le carbonyle est encombré sont susceptibles, avec un réactif de Grignard, de conduire à une cétone et non pas à un alcool tertiaire [Bibliographie détaillée ([27]), p. 712 et 715].

2° De nombreux travaux ont montré que parmi les réactions compétitives résultant de l'action d'un réactif de Grignard sur une cétone

([27]) M. S. KHARASCH et O. REINMUTH, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, 1954.

Tableau E

Réactions étudiées	Composés isolés	Composés devant « normalement » se former mais non obtenus
Rcy — COCl + CH_3MgBr	Rcy — CO — CH_3 (Rendt 84 p. 100)	
Rcy — CO — CH_2R + CH_3MgBr R = H (I) R = CH_3 (II) R = CH_2 — CH(CH_3)(CH_3) (III)	Rcy — C(OMgBr) = CHR (Rendt 100 p. 100)	
Rcy — COOR + CH_3MgBr R = CH_3 (IV) R = CH_2 — CH_2 — N< (V)	Rcy — CO — CH_3 (Rendt 65 p. 100) (seulement pour V)	
Rcy — CO — CH_2Br + CH_3MgBr	Rcy — CO — CH_3 (Rendt 94 p. 100)	 et Rcy — CO — CH_2 — CH_3

(addition, énolisation et réduction) (*) la réaction conduisant à l'alcool tertiaire correspondant (addition) est la réaction la plus sensible à l'encombrement stérique [Bibliographie détaillée ([27]), p. 166 à 176].

3° Les études de l'action d'un réactif de Grignard sur une cétone α-halogénée ont montré que la formation d'une halohydrine ne peut s'effectuer que si l'addition du réactif au carbonyle se fait facilement ; dans le cas contraire il y a formation d'une cétone saturée avec formation intermédiaire d'un énolate bromomagnésien [Bibliographie détaillée ([27]), p. 181 à 196].

Quant aux résultats obtenus dans le cas des esters (IV) et (V) ils sont assez inattendus :

— Nous n'avons pas constaté la formation de l'acide cyclohexyl-1

(*) Le bromure de méthyl magnésium que nous avons utilisé ne peut pas être un réactif réducteur.

cyclohexane carboxylique, or la réaction généralement observée dans le cas d'esters encombrés est une réaction de coupure conduisant à l'acide correspondant [Bibliographie ([27]), p. 567].

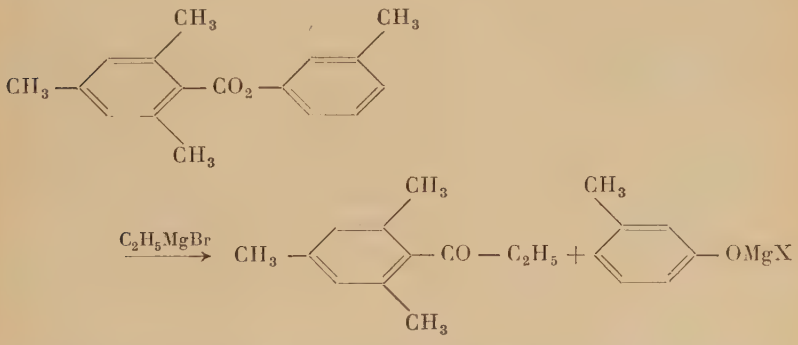
$$R-C\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ OR'\end{matrix} \xrightarrow[H_2O]{R''MgX} R-C\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ OH\end{matrix} + R'X + R''H$$

Il est vrai que cette dernière réaction a surtout été constatée dans le cas d'esters aromatiques et que, dans le cas d'un ester méthylé aliphatique comme :

$$(CH_3)(t\text{—}C_4H_9)(tC_4H_9CH_2)C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OCH_3$$

le rendement en acide de coupure est seulement de 13 p. 100, le reste du produit étant de l'ester inchangé.

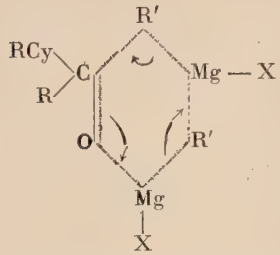
— La formation d'une cétone lors de l'action d'un réactif de Grignard sur un ester n'est pas une réaction courante [Bibliographie ([27]), p. 561]. Elle a surtout été mise en évidence dans le cas d'esters non encombrés réagissant avec un organomagnésien volumineux ; l'un des rares exemples d'une réaction comparable à la nôtre est l'action du bromure d'éthyl magnésium sur le mésitylène carboxylate de méthyl phényle qui conduit à la mésityl éthyl cétone :



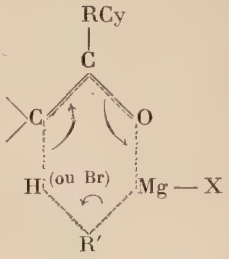
Les mécanismes des réactions des composés carboxylés avec les réactifs de Grignard ne sont pas bien connus, particulièrement dans le cas des chlorures d'acide. Cet état de choses est dû à ce que la structure exacte d'un organomagnésien est encore mal connue. L'objet du présent travail n'étant pas de discuter les arguments en faveur ou à l'encontre de tel ou tel mécanisme réactionnel, mais seulement d'examiner les mécanismes proposés en fonction de leur aptitude à interpréter nos résultats, nous n'exposerons pas les différends entre les auteurs.

Pour les réactions des cétones, les mécanismes le plus généralement

adoptés ([28]) impliquant un état de transition cyclique, sont susceptibles d'interpréter nos résultats. Le schéma suivant représente ces états de transition : l'état de transition (1) pour la formation d'un alcool tertiaire à partir d'une cétone ou d'une cétone α-halogénée et l'état de transition (2) pour la formation d'un énolate halogénomagnésien à partir d'une cétone ou d'une cétone α-halogénée .



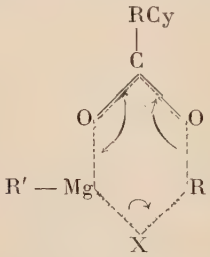
Etat de transition (1)
(Formation d'un alcool tertiaire
à partir d'une cétone)



Etat de transition (2)
(Formation d'un énolate
à partir d'une cétone)

L'examen des modèles dans le cas de nos composés (cétone et cétone α-bromée) montre que si la formation de (2) est facile, le cycle se formant du côté le plus dégagé de la molécule, il n'en est pas de même pour celle de (1) qui implique une importante contrainte stérique. Il s'ensuit que dans ce cas, seul l'énolate (état de transition 2) se forme.

Quant au mécanisme proposé par Kharasch et Reinmuth [([27]), p. 567] pour la formation d'un acide à partir d'un ester, nos résultats parais-



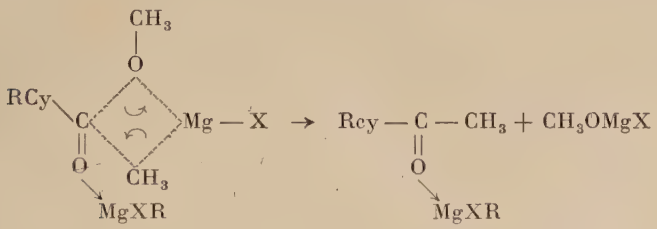
Etat de transition (3)
(Formation d'un acide à partir d'un ester)

sent le mettre en doute. En effet, dans notre cas la formation du complexe de transition (3) tout comme celle de l'état de transition (2) se ferait du côté le plus dégagé de la molécule. On ne conçoit donc pas

([28]) C. G. Swain et H. B. Boyles, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 870.

pourquoi sa formation serait entravée. Le fait que cette réaction semble beaucoup plus facile en série aromatique qu'en série aliphatique, pourrait, par analogie avec l'un des mécanismes privilégiés de l'hydrolyse des esters encombrés, suggérer le passage, à un moment donné, par un ion acylium beaucoup plus stable en série aromatique qu'en série aliphatique :

Enfin, comme le suggèrent également Kharasch et Reinmuth [(27), p. 572], pour des raisons stériques il est difficile dans notre cas et dans celui du mésitylène carboxylate de *m*.méthyl phényle, de concevoir la formation d'une cétone à partir de ces esters par un mécanisme impliquant l'attaque nucléophile du carbone du carbonyle. Il serait plus raisonnable, à notre avis, d'envisager un mécanisme « concerté » cyclique dont l'état de transition est représenté approximativement par le schéma suivant :



CHAPITRE II

Effet stérique du radical cyclohexyl-1 cyclohexyle lors de l'énolisation de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone.

Nous avons montré dans la première partie de ce travail que si la bromuration en milieu acide de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone n'est pas gênée d'une façon notable par la présence du radical cyclohexyl-1 cyclohexyle, par contre la bromuration en milieu alcalin de cette même cétone est fortement entravée.

Cette constatation surprenante au premier abord, peut cependant être rapprochée de certains faits observés dans le cas de cétones indiquant par leurs propriétés un encombrement stérique de la fonction carbonyle analogue ou supérieur à celui que nous avons mis en évidence

pour la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone. Par exemple l'acétomésitylène $(CH_3)_3C_6H_2 - CO - CH_3$ et la cétone aliphatique :

$$[(CH_3)_3C - CH_2]_2 - CH - CO - CH_3$$

donnent normalement en milieu acide les cétones monobromées correspondantes, mais en présence d'hypobromite de sodium ne conduisent qu'aux cétones dihalogénées ([29]) ([30]). Or, il est connu qu'en milieu alcalin la présence d'un halogène en α du carbonyle d'une cétone :

$$\diagup\!\!\diagdown C - CO - CH_2Hal$$

accélère tellement la bromuration qu'il est généralement impossible de s'arrêter à la cétone dihalogénée ([31]). On obtient la cétone trihalogénée qui elle-même se coupe sous l'action de l'ion hydroxyle (réaction de l'haloforme) en $\diagup\!\!\diagdown C - COOH + CHHalBr_2$. Dans le cas où le carbonyle est encombré, la réaction de coupure est empêchée ([32]).

Il a été montré par Lapworth en 1904 ([33]) que la vitesse de bromuration d'une cétone en milieu acide est indépendante de la concentration en halogène. Dès cette époque, il émit l'hypothèse que la vitesse de bromuration n'était en fait que la vitesse d'énolisation de la cétone :

$$R - CO - CH_3 \xrightarrow[+\,H_3O^+]{\text{lent}} R - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH_2 \xrightarrow[+\,Br_2]{\text{rapide}} R - CO - CH_2Br.$$

Cette hypothèse fut confirmée ultérieurement et appliquée par Bartlett en 1934 ([34]) au milieu alcalin, la vitesse de bromuration dans ce milieu mesurant la vitesse de la transformation de la cétone en ion énolate carbéniate :

$$R - CO - CH_3 \xrightarrow[+\,B^-]{\text{lent}} R - \underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \vdots}{C}} = CH_2$$

Certains auteurs, dont Ingold ([35]) considèrent que la vitesse de bromuration en milieu alcalin est aussi égale à la vitesse d'énolisation,

---

([29]) R. Johnson et R. C. Fuson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 919.
([30]) F. C. Whitmore et C. T. Lester, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1247.
([31]) E. P. Kohler et H. M., Sonnichsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2650.
([32]) B. A. Bull et R. C. Fuson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 736.
([33]) A. Lapworth, *J. Chem. Soc.*, 1904, **85**, 30.
([34]) P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 967.
([35]) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953, 568.

l'ion énolate-carbéniate étant susceptible de se transformer très rapidement en énol.

En appliquant ces données à nos résultats, nous devons donc conclure que *dans le cas de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone, l'énolisation catalysée par l'acide bromhydrique (solvants : éther-chloroforme) n'est pas ou n'est que peu sensible à l'encombrement stérique provoqué par le radical cyclohexyl-1 cyclohexyle mais que l'énolisation catalysée par les ions hydroxyle (solvants : eau-dioxane) est gênée par ce même radical.*

Nous devons souligner ici que cette constatation explique l'échec d'un certain nombre de réactions que nous avons mentionnées dans l'exposé de nos résultats, réactions dont les mécanismes généralement admis comportent le passage par un ion énolate-carbéniate adjacent au radical cyclohexyl-1 cyclohexyle : La sodation de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone (*), l'hydroxyalcoylation, et l'aminoalcoylation en milieu alcalin (réaction de Mannich) de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone.

Ces considérations nous amènent donc à poser le problème suivant :

Pourquoi l'énolisation de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone catalysée par l'acide bromhydrique en milieu éther-chloroforme n'est-elle pas sensible à l'empêchement stérique et pourquoi au contraire la formation de l'ion énolate-carbéniate est-elle si difficile ?

L'énolisation, réaction obéissant à une catalyse acide générale et basique générale a fait l'objet de nombreux travaux, mais il faut noter que la plupart des études ont porté sur la cétone la plus simple, l'*acétone* et ont été effectuées en *milieu aqueux*. Jusqu'à présent comme le dit Bartlett ([36]) : « Un mécanisme détaillé de l'énolisation en accord avec tous les faits expérimentaux n'a pas été trouvé, bien que le principe de la réaction soit simple : en effet puisqu'un proton est arraché de la position α et se retrouve combiné à l'oxygène, il est raisonnable d'en déduire que les accepteurs de protons (bases) attaquent le proton en α tandis que les donneurs de proton (acides) jouent un rôle lors de l'addition d'un proton à l'oxygène. »

La conception la plus classique du processus de l'énolisation suppose deux mécanismes distincts pour l'énolisation catalysée par les acides

---

(*) Cette réaction s'apparente aussi à la formation d'un ion énolate carbéniate. En effet, d'une part, cette réaction nécessite l'attaque d'un hydrogène du méthyle par une base et d'autre part, la structure d'un énolate sodique se rapproche de celle d'un ion énolate carbéniate.

([36]) P. D. Bartlett, *Organic Chemistry Gilman*. John Wiley Sons, N. Y., 1953, 3, chap. Ier.

(mécanisme 1) et pour l'énolisation catalysée par les bases (mécanisme 2) ([37]) ([38]) ([39]) ([40]).

Mécanisme 1 (catalyse acide).

$$R-CO-CH< + HA \underset{}{\overset{\text{rapide}}{\rightleftharpoons}} A^- + R-\underset{+}{\overset{}{C}}(OH)-CH<$$

$$R-\underset{+}{\overset{}{C}}(OH)-CH< + A^- \overset{\text{lent}}{\rightleftharpoons} HA + R-C(OH)=C<$$

(I)

Le stade déterminant la vitesse de cette réaction serait la transformation de l'ion oxonium (I) en énol par action d'une base.

Mécanisme 2 (catalyse basique).

$$-CO-CH< + B \overset{\text{lent}}{\rightleftharpoons} BH^+ + -C(=O)-C< \qquad (II)$$

$$-C(=O)-C< + BH^+ \rightleftharpoons -C(OH)=C<$$

Le stade déterminant la vitesse de cette réaction est la transformation de la cétone en ion énolate carbéniate (II) résultant de l'attaque d'une base.

Une autre conception de l'énolisation ([41]) suppose un seul et même mécanisme de l'énolisation (mécanisme concerté) pour la catalyse acide et pour la catalyse basique. D'après cette hypothèse, l'énolisation résulterait d'un triple choc moléculaire. Cette conception est actuellement très controversée, notamment par Bell ([42]).

La caractéristique commune des états de transition des stades déterminant la vitesse de l'énolisation, tant pour la catalyse acide que pour la catalyse basique, serait donc l'intervention d'une base. En milieu aqueux et pour l'acétophénone, Zucker et Hammett ([43]) ont pu préciser

([38]) L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*. McGraw Hill Company Inc., N. Y., 1940, 276.

([39]) K. J. Pedersen, *Trans. Farad. Soc.*, 1938, **34**, 237.

([40]) R. P. Bell, *Acid-Base Catalysis*. Oxford University Press, 1949, pp. 135 à 143.

([41]) C. B. Swain, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 45-78.

([42]) R. P. Bell et P. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1953, 88.

([43]) L. Zucker et L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2785.

l'intervention de la base lors de l'énolisation catalysée par les acides en mettant en évidence que le logarithme de la constante k de la vitesse de l'énolisation est une fonction linéaire du logarithme de la concentration en ions hydroxonium et non pas une fonction linéaire de la fonction acidité H_0 : ce résultat est en faveur d'une participation de la base H_2O à l'état de transition.

Des études récentes ([44])([45]) suggèrent quelques données supplémentaires sur les états de transition de l'énolisation :

1° La structure de l'état de transition serait plus proche de la structure énolique que de la structure cétonique, ou, en d'autres termes, les angles des valences du carbone adjacent au carbonyle se rapprocheraient de ceux d'une double liaison éthylénique ; la liaison entre le carbone et l'hydrogène devant quitter la molécule serait presque complètement rompue.

2° L'hydrogène devant s'éliminer de la molécule se trouverait de préférence dans un plan perpendiculaire au plan du carbonyle (fig. 3).

Le schéma suivant représente approximativement un tel état de transition.

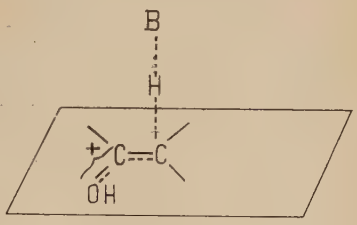


Fig. 3.

Avec ces données comment pouvons-nous interpréter nos résultats démontrant que l'énolisation des composés comportant le groupement $Rcy-CO-CH_2$ est gênée lors d'une catalyse basique et non pas lors d'une catalyse acide ?

1° *En ce qui concerne l'énolisation par la catalyse basique*, l'examen des modèles montre que toujours deux atomes d'hydrogène du méthyle de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone, ont une position laissant libre la direction d'attaque de la base.

Pour interpréter nos résultats, nous avons été amenée à admettre une conformation définie de l'état de transition de l'énolisation en milieu alcalin, conformation que nous avons déduite des suggestions de Corey pour le milieu acide. Nous avons admis que *cet état de transition est plus proche de l'ion énolate carbéniate que de la cétone et que l'hydrogène devant quitter la molécule est perpendiculaire au plan de cet ion. De plus il faut admettre que la liaison entre la base et l'hydrogène se rapproche d'une liaison covalente* (Cette dernière suggestion a été également faite par Emmons et Hawthorn ([46]).

([44]) E. J. Corey et R. A. Sneen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 6269.
([45]) H. E. Zimmerman, *J. Org. Chem.*, 1955, **20**, 549.
([46]) W. D. Emmons et M. F. Hawthorn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **78**, 5593.

L'examen des modèles montre que dans un tel état de transition, il y a effectivement interférence stérique entre la base (OH^- dans notre cas) et l'un des cycles cyclohexaniques du radical cyclohexyl-1 cyclohexyle.

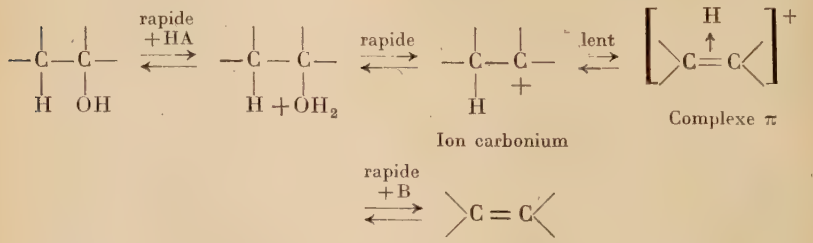
Ces considérations seraient également valables pour l'énolisation par la catalyse basique de l'acétomésitylène et de la cétone :

$$[(CH_3)_3C-CH_2]_2-CH-CO-CH_3.$$

2° *En ce qui concerne l'énolisation par la catalyse acide*, en tenant compte des données sur l'état de transition résumées plus haut et en admettant en plus comme l'ont fait Emmonds et Hawthorn [46] que la liaison entre la base et l'hydrogène est très lâche, il n'y a effectivement pas d'interférence stérique entre la base et l'un des cycles cyclohexaniques.

Toutes ces considérations sont donc susceptibles d'interpréter nos résultats. Cependant il nous paraît tentant d'émettre une autre hypothèse susceptible d'interpréter la non sensibilité à l'empêchement stérique de l'énolisation de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone catalysée par l'acide bromhydrique anhydre en suggérant un nouveau mécanisme de cette réaction.

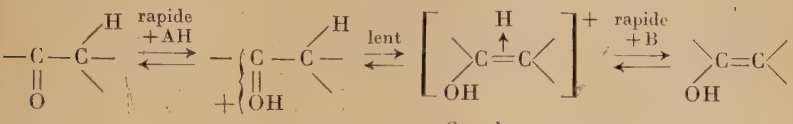
L'analogie entre le processus électronique de l'énolisation et celui des réactions d'élimination a été suggéré par Hughes [47]. Or récemment, il a été prouvé qu'un des mécanismes possibles de cette dernière réaction est le suivant [48] [49] :



Le stade déterminant la vitesse de cette réaction est la transformation d'un ion carbonium en un complexe π acide conjugué de l'oléfine. Un tel complexe aurait une structure géométrique bien définie : les deux carbones de la double liaison, ainsi que les quatre atomes reliés à ces carbones, seraient dans un même plan, l'hydrogène étant dans un plan perpendiculaire à ce plan.

([47]) E. D. Hughes, *Nature*, 1941, **147**, 812.
([48]) R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5372.
([49]) E. L. Purlee et R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 5807 et 5811

Par analogie, il nous a paru raisonnable d'avancer le mécanisme suivant pour l'énolisation catalysée par les acides (*) :



Complexe π .

Le stade déterminant la vitesse serait la transformation de l'acide conjugué de la cétone (oxonium) en l'acide conjugué de l'énol (complexe π). Dans ce cas, la base ne serait pas partie intégrante de l'état de transition du stade déterminant la vitesse de la réaction : ce qui expliquerait nos résultats et notamment la petite différence de vitesse observée lors de la bromuration simultanée de la pinacoline et de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone.

Les travaux de Zucker et de Hammett ([43]) que nous avons rapportés au début de cette discussion indiquant une participation de la base à l'état de transition de l'énolisation en milieu acide, paraissent être en contradiction avec cette hypothèse, mais il ne faut pas oublier que Hammett a opéré en milieu aqueux et sur l'acétophénone. Or, il est bien connu que pour une réaction susceptible de se dérouler selon plusieurs mécanismes, la prédominance d'un mécanisme sera déterminée tant par le milieu réactionnel que par la structure du composé mis en jeu. Or, nos expériences ont été effectuées dans un milieu anhydre et de plus, la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone est un composé ayant déjà une certaine contrainte stérique, ce qui n'est pas du tout le cas de l'acétophénone.

En plus de nos résultats, deux arguments sont en faveur du mécanisme que nous suggérons :

1° Récemment Satchell ([50]) a constaté qu'en milieu hydro-alcoolique, mais avec un assez fort pourcentage d'alcool (à partir de 44 p. 100 d'alcool), le logarithme de la constante k de la vitesse de l'énolisation de l'acétophénone par catalyse acide est proportionnelle non pas comme l'ont constaté Hammett et lui-même (en milieu aqueux ou à faible pourcentage d'alcool) au logarithme de la concentration en ions hydroxoniums, mais à H_0 ; ce qui pourrait indiquer que dans ce cas la base n'est pas partie intégrante de l'état de transition (*).

(*) Cette hypothèse a fait l'objet d'une note préliminaire (M. Charpentier et B. Tchoubar, *Comptes Rendus*, 1957, **244**, 1655).

([50]) D. P. N. Satchell, *J. Chem. Soc.*, 1957, 2878.

(*) Notons cependant que cet auteur indiquant « qu'il ne lui est pas possible de concevoir un autre mécanisme de l'énolisation en milieu acide que celui communément admis » suppose que cette relation linéaire est fortuite et due à la difficulté d'évaluation de la fonction acidité H_0 dans le milieu réactionnel utilisé.

2° Les expériences de Corey suggérant que l'état de transition se rapproche de la forme énolique, que la liaison C — H est presque complètement rompue, que l'hydrogène est de préférence dans un plan perpendiculaire au plan du carbonyle, ont été faites en milieu anhydre. Or, quel serait la structure de l'état de transition du mécanisme que nous avançons ? (formation d'un complexe π). Exactement celle suggérée par Corey.

Ce n'est évidemment que par des études ultérieures que nous pourrons infirmer ou confirmer notre hypothèse.

TROISIÈME PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Composés nouveaux. — Les noms des composés qui se trouvent, à notre connaissance, décrits pour la première fois dans ce travail sont soulignés dans le texte lors de leur première mention (en dehors des titres de paragraphes).

Constantes. — Sauf indications contraires, les points de fusion ont été pris sur un banc chauffant de Kofler ; ils sont corrigés.

I. — Préparation et étude de quelques composés obtenus directement à partir du chlorure de l'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique.

A. — **Préparation et étude de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone** Rcy — CO — CH_3 (I), **de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) éthyl cétone** Rcy — CO — C_2H_5 (II) **et de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) isoamyl cétone** Rcy — CO — CH_2 — CH_2 — $CH(CH_3)_2$ (III).

1) **Préparation et étude de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone** Rcy — CO — CH_3 (I). — *a*) **Préparation de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone.** — Les préparations de ce composé ont été décrites antérieurement [11].

b) **Propriétés de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone.** — Action du chlorhydrate de semicarbazide. — La semicarbazone n'a pu être obtenue dans les conditions habituelles ni à froid ni à chaud.

Action du chlorhydrate d'hydroxylamine. — L'oxime a pu être obtenue dans les conditions suivantes : 0,5 cm³ de cétone + 0,5 g de chlorhydrate d'hydroxylamine + 3,5 cm³ de pyridine anhydre + 3,5 cm³ d'alcool éthylique absolu sont chauffés à ébullition pendant 7 heures. Rendement : 0,25 g (45 p. 100). F. : 108° (Cristallisation dans C_2H_5OH 75 p. 100 ou hexane).

Calc. pour $C_{14}H_{25}ON$, p. 100 : N, 6,27. — Tr. : 6,09.

Action du bromure de méthyl magnésium. — A 2 g de cétone (0,01 mol) sont ajoutés 9,3 cm³ de CH_3MgBr, 1,07 M (0,01 mol). La solution est chauffée à ébullition de l'éther pendant 1/4 d'heure. Le volume de gaz dégagé lors de la réaction correspond à la formation quantitative de l'énolate bromomagnésien.

Fusion alcaline. — Six essais effectués selon des méthodes différentes exposées par Meyer ([51]) n'ont conduit qu'à des traces d'acides de coupure non cristallins, à de la cétone initiale et à des résines.

Hydrogénation catalytique. — Les essais de réduction catalytique de la cétone soit sur Ni Raney, soit sur PtO_2 en milieu alcoolique, effectués à température et à pression ordinaires, ont été infructueux.

Réduction par l'hydrure d'aluminium et de lithium. — La réduction effectuée à la température ambiante dans les conditions habituelles a fourni une huile très visqueuse qui a donné une phényluréthane. F. : 98°.

Calc. pour $C_{21}O_2H_{31}N$, p. 100 : N, 4,25. — Tr. : 4,42.

Oxydation par NO_3H fumant. — La réaction effectuée sur 1 g de cétone conduit à 0,9 g d'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique identique à un échantillon authentique. Rendement : 90 p. 100.

Action de l'amidure de sodium. — 1 g d'amidure de sodium (0,026 mol) est ajouté à 5 g de cétone (0,024 mol) dans 60 cm³ de benzène anhydre. Il faut chauffer trois jours pour obtenir la disparition totale de l'amidure.

Action du brome. — 1° *Préparation de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) bromo-méthyl cétone* $C_{14}H_{23}OBr$ — 5,1 cm³ de Br_2 (0,1 mol) dans 125 cm³ de $CHCl_3$ sont additionnés goutte à goutte à 20 g de cétone (0,096 mol) dissous dans 250 cm³ d'éther anhydre, le tout étant agité mécaniquement. Isolée à la manière habituelle.

([51]) H. Meyer, *Analyse et détermination de la constitution des composés organiques*. Albin Michel, Paris, 1924, pp. 527 à 529.

La (cyclohexyl-1 cyclohexyl) bromométhyl cétone est alors cristallisée dans l'alcool à 90° ; F. : 48°. Rendement : 21 g (76 p. 100).

Calc. pour $C_{14}H_{23}OBr$, p. 100 : Br, 27,82. — Tr. : 27,80.

2° *Bromuration simultanée de la pinacoline et de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone.* — 1 g de pinacoline (0,01 mol) dans 50 cm³ d'éther anhydre est mélangé à 2 g de (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone (0,01 mol) + 2 gouttes d'acide acétique anhydre. 27 cm³ d'une solution chloroformique de Br_2, 1,85 M (0,005 mol) sont ajoutés goutte à goutte, le tout étant agité constamment à la main. Après traitement habituel on isole par distillation 0,65 g de pinacoline, 0,5 g de pinacoline bromée et 0,9 g d'une fraction dont le point d'ébullition est supérieur à celui de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone. $E_{0,4}$ 110°-130°. Dans le ballon à distiller les dernières gouttes cristallisent et le point de fusion est environ de 45° ce qui correspond à celui de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) bromométhyl cétone. Un dosage effectué sur la fraction isolée par distillation indique un pourcentage de brome de 4,1 : le 1/7 de ce mélange est donc de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) bromométhyl cétone.

3° *Expérience effectuée pour vérifier que la pinacoline bromée n'est pas susceptible, par transbromuration, de bromer la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone.* — 1 g de pinacoline bromée (0,0056 mol) et 1 g de (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone (0,0048 mol) sont mélangées dans 50 cm³ d'éther anhydre et 27 cm³ de chloroforme. Pendant quelques minutes, on fait barboter dans ce mélange un courant d'acide bromhydrique anhydre. On laisse au repos pendant deux heures et après le traitement habituel, la distillation permet de récupérer intégralement les produits initiaux.

Action de l'hypobromite de sodium. — 1re Expérience. — Une solution d'hypobromite de sodium (1 g de NaOH + 0,6 cm³ de Br_2 + 7 cm³ de H_2O) et 0,5 g de cétone en solution dioxannique (le mélange n'est pas homogène) sont agités à température ambiante pendant 8 jours. La cétone est récupérée quantitativement : il n'y a pas trace de brome.

2° Expérience. — Effectuée avec les mêmes proportions que celles de l'expérience précédente, mais le mélange réactionnel est mis à l'étuve à 37° pendant 48 heures. La cétone est restée intacte.

3° Expérience. — Une solution d'hypobromite de sodium (140 cm³ de H_2O + 22,5 g de NaOH + 15 cm³ de Br_2) est ajoutée en 4 portions à une solution de 3 g de cétone dans 50 cm³ de dioxane portée à ébullition. Un dosage de brome sur le produit brut obtenu après lavages et élimination des solvants indique un pourcentage de brome de 10,8.

Essai d'alcoylation. — A 2 g de (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone (0,01 mol) et 1,35 g de β-chloro éthyl diéthylamine (0,01 mol) dissous dans 50 cm³ de toluène anhydre, sont ajoutés 5 cm³ d'une solution d'amylate tertiaire de sodium 2,36 M (0,0118 mol). Le tout est chauffé à ébullition pendant 4 heures. Après séparation, par les méthodes habituelles, des fractions neutres et aminées, la cétone initiale est récupérée intégralement.

Essais d'aminoalcoylation. — Dans les sept expériences suivantes, la cétone initiale a été récupérée dans son intégralité par les méthodes habituelles.

Expérience 1. — 1 g de cétone (0,005 mol), 0,7 g de chlorhydrate de pipéridine (0,0057 mol), 0,32 g (0,0035 mol) de trioxyméthylène sont dissous dans 3,5 cm³ d'alcool isoamylique. Le tout est chauffé à ébullition pendant 20 heures.

Expérience 2. — 2,6 g de cétone (0,0125 mol) et 2,6 g de méthylène *bis*-pipéridine (0,0143 mol) dissous dans 10 cm³ d'alcool isoamylique sont chauffés à ébullition pendant 8 heures.

Expérience 3. — 2 g de cétone (0,01 mol), 2 cm³ d'une solution aqueuse à 33 p. 100 de diméthylamine (0,0147 mol) et 1,2 cm³ d'une solution aqueuse de formol à 40 p. 100 (0,016 mol) sont dissous dans 50 cm³ d'alcool à 95°. Le tout est mis dans une étuve à 37° pendant 1 mois.

Expérience 4. — 2 g de cétone (0,01 mol), 1,8 g de chlorhydrate de pipéridine (0,0148 mol) et 0,8 g de trioxyméthylène (0,0088 mol) sont dissous dans 25 cm³ d'alcool à 95° additionnés de 3 cm³ de dioxane. Le tout est mis à l'étuve à 37° pendant 2 mois.

Expérience 5. — 2 g de cétone (0,01 mol), 1,8 g de chlorhydrate de pipéridine (0,0148 mol) et 1,1 cm³ d'une solution aqueuse de formol à 40 p. 100 (0,0147 mol) sont dissous dans 20 cm³ d'alcool à 95°. Le tout est mis à l'étuve à 37° pendant 2 mois.

Expérience 6. — 2 g de cétone (0,01 mol), 1,2 g de pipéridine (0,0141 mol) et 1,1 cm³ d'une solution aqueuse de formol à 40 p. 100 (0,0147 mol) sont dissous dans 15 cm³ d'alcool à 95° additionnés de 3 cm³ de dioxane. Le tout est mis à l'étuve à 37° pendant 2 mois.

Expérience 7. — 4 g de cétone (0,0193 mol), 2,8 g de diéthylamine (0,038 mol) et 3 cm³ d'une solution aqueuse de formol à 40 p. 100 (0,04 mol) sont dissous dans 60 cm³ de diméthylformamide : le mélange est porté à ébullition pendant 16 heures.

Essai d'hydroxyalcoylation. — 5 g de cétone (0,024 mol), 0,1 g de soude (0,025 mol) et 4 g de trioxyméthylène (0,044 mol) sont dissous dans 20 cm³ d'alcool additionnés de 5 cm³ d'eau. Le tout est porté à ébullition pendant 6 heures. Après neutralisation, épuisement et élimination des solvants, la distillation redonne la cétone initiale.

2) **Préparation et étude de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) éthyl cétone** Rcy — CO — C_2H_5 (II). — *a*) **Préparation de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) éthyl cétone** $C_{15}H_{26}O$. — 4,4 g de chlorure d'acide (0,0193 mol) dissous dans 60 cm³ d'éther anhydre sont ajoutés à 60 cm³ de C_2H_5MgBr 1,16 M (0,07 mol). Rendement : 3,7 g (87 p. 100). E_{15} : 157°-160°.

b) **Propriétés de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) éthyl cétone.** — Action du chlorhydrate d hydroxylamine. — Un essai pour obtenir l'oxime, effectué dans les conditions où l'oxime de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone a été obtenue, s'est révélé infructueux.

Oxydation par NO_3H fumant. — La réaction effectuée sur 1 g de cétone conduit à l'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique, identique à un échantillon authentique. Rendement : 0,85 g (90 p. 100).

Réduction par $LiAlH_4$. — La réduction effectuée dans les conditions habituelles sur 1 g de cétone (0,0045 mol) conduit au (cyclohexyl-1 cyclohexyl) éthyl carbinol. Rendement : 0,8 g (80 p. 100). F : 50°.

Calc. pour $C_{15}H_{28}O$, p. 100 : H actif, 0,445. — Tr. : 0,423.
H, 12,60. — Tr. : 12,36; 12,82.
C, 80,42. — Tr. : 79,81.

3) **Préparation et étude de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) isoamyl cétone** Rcy — CO — CH_2 — CH_2 — $CH(CH_3)_2$ (III) $C_{18}H_{32}O$. — *a*) **Préparation de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) isoamyl cétone.** — 5 g de chlorure d'acide (0,0219 mol) dissous dans 50 cm³ d'éther anhydre sont ajoutés à 70 cm³ d'une solution molaire de $(CH_3)_2CH — CH_2 — CH_2MgBr$ dans l'éther (0,07 mol). Rendement : 5,1 g (88 p. 100). E_{12} : 185°-188°.

Calc. pour $C_{18}H_{32}O$, p. 100 : C, 81,75. — Tr. : 81,89.
H, 12,20. — Tr. : 12,41.

b) **Propriétés de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) isoamyl cétone.** — Action du chlorhydrate d'hydroxylamine. — Un essai pour obtenir l'oxime effectué dans les conditions où l'oxime de (la cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone a été obtenue (voir p. 631), s'est révélé infructueux.

Oxydation par NO_3H fumant. — La réaction effectuée sur 0,5 g de cétone conduit à l'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique, identique à un échantillon authentique. Rendement : 0,24 g (60 p. 100).

Reduction par $LiAlH_4$. — La réduction effectuée dans les conditions habituelles sur 2 g de cétone (0,0076 mol) conduit au (*cyclohexyl-1 cyclohexyl*) *isoamyl carbinol*. Rendement : 1,7 g (85 p. 100).

Cet alcool donne dans les conditions habituelles une phényluréthane. F : 126°-127° (cristallisée dans l'éther de pétrole).

Analyse de la phényluréthane : Calc. pour $C_{25}H_{39}O_2N$, p. 100 : N, 3,64. — Tr. : 3,67.

B. — **Préparation et étude du cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylate de méthyle** $Rcy-C(=O)-OCH_3$ (IV) **et du cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylate de β-pipéridinoéthyle** :

$$Rcy-C(=O)-OCH_2-CH_2-N\langle\bigcirc\rangle \quad (V).$$

1) **Préparation et étude du cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylate de méthyle** $Rcy-C(=O)-OCH_3$ (IV) $C_{14}H_{24}O_2$. — *a*) **Préparation du cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylate de méthyle.** — 10 g du chlorure de l'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique (0,0438 mol) et 5 cm³ de méthanol (0,124 mol) sont mélangés à 5 cm³ de pyridine anhydre. Le tout est porté à ébullition pendant 1 heure. Après le traitement habituel, le *cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylate de méthyle* est séparé par distillation. Rendement : 9,5 g (88 p. 100). E_{17} : 150°-151°.

Calc. pour $C_{14}H_{24}O_2$, p. 100 : C, 74,95. — Tr. : 73,79 ; 75,27.
H, 10,77. — Tr. : 10,64 ; 10,71.

b) **Étude du cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylate de méthyle.** — Saponification en milieu alcalin. — 0,235 g d'ester (0,00104 mol) sont dissous dans 5 cm³ de potasse méthanolique 0,235 M (0,00467 mol). Le tout est chauffé pendant 3 heures à ébullition. Un indice de saponification montre que seulement 3 p. 100 d'ester ont été saponifiés.

Saponification par l'acide sulfurique concentré. — 1,134 g d'ester (0,0050 mol) sont dissous dans 5 cm³ d'acide sulfurique concentré. Après 3 minutes de contact, on sépare les fractions neutres des fractions acides par la méthode habituelle. Les fractions acides sont de l'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique identique à un échantillon authentique. Rendement : 884 mg (83 p. 100).

Action du bromure de méthyl magnésium. — 4 g d'ester (0,0179 mol) dissous dans 10 cm³ d'éther anhydre sont ajoutés à 60 cm³ de CH_3MgBr 1,0 M (0,06 mol.). L'éther est chassé par distillation et remplacé par 60 cm³ d'oxyde de butyle sec. Le tout est chauffé 16 heures à ébullition. Le mélange réactionnel traité de la manière habituelle ne contient pas de fractions acides. L'huile brute ainsi obtenue est saponifiée par de l'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi 1,3 g d'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique et de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone.

Rendement en (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone 2,4 g (65 p. 100) identifiée par son oxime.

2) **Préparation et étude du cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylate de β-pipéridinoéthyle** $Rcy - C(=O)OCH_2 - CH_2 - N$⬡ (V). —

a) **Préparation du cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylate de pipéridinoéthyle.** — Préparé selon la méthode décrite par Kopp et Tchoubar ([10]).

b) **Étude du cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylate de β-pipéridinoéthyle.** — Saponification en milieu alcalin. — 0,64 g d'ester (0,0018 mol) sont dissous dans 35 cm³ de potasse méthanolique 0,935 M (0,0046 mol). Le tout est porté à ébullition pendant 3 heures. Le traitement par la méthode habituelle ne montre pas traces d'acides.

Saponification par l'acide sulfurique concentré. — 0,978 g (0,0027 mol) sont dissous dans 3 cm³ d'acide sulfurique concentré. Après 3 minutes de contact on isole par la méthode habituelle l'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique, identique à un échantillon authentique. Rendement : 504 mg (88 p. 100).

Action du bromure de méthyl magnésium. — 3,8 g d'ester (0,0118 mol) dilués dans 40 cm³ d'éther sont additionnés de 75 cm³ de CH_3MgBr 1,0 M (0,075 mol). Le tout est chauffé à ébullition de l'éther pendant 8 heures. Après la séparation du produit par les méthodes habituelles, l'ester est récupéré intégralement.

C. — Préparation et étude du paratoluène sulfonate $RcyCH_2OTos$.

1) **Préparation du (cyclohexyl-1 cyclohexyl) carbinol :**

$$Rcy - CH_2OH.$$

Ce composé a été décrit antérieurement ([11]).

2) **Préparation du paratoluène sulfonate correspondant :**

$$C_{20}H_{30}OS.$$

12 g de l'alcool précédent (0,061 mol) et 12 g du chlorure de l'acide paratoluène sulfonique (0,063 mol) sont dissous dans 36 cm³ de pyridine anhydre. Le tout est laissé au repos 48 heures. Le paratoluène sulfonate est isolé à la manière habituelle. Rendement : 19 g (90 p. 100). F : 94° (cristallisé dans l'hexane).

Calc. pour $C_{20}H_{30}OS$, p. 100 : C, 68,53. — Tr. : 68,65.
H, 8,63. — Tr. : 8,81.

3) **Étude du paratoluène sulfonate.** — **Action du malonate sodé.** — 1,42 g de Na (0,062 mol) est ajouté à 25 cm³ d'alcool absolu. Après disparition du sodium on ajoute 9,8 g de malonate d'éthyle (0,062 mol). L'alcool est éliminé par distillation sous pression réduite. 19 g de paratoluène sulfonate (0,054 mol) dans 25 cm³ de benzène anhydre sont ajoutés. Le mélange est porté à ébullition pendant 36 heures. Après élimination des solvants, le paratoluène sulfonate est récupéré intégralement.

Action de l'iodure de sodium. — 0,212 g de paratoluène sulfonate (0,0006 mol) dissous dans 5 cm³ d'une solution acétonique 0,126 M de INa (0,00063 mol) sont chauffés pendant 65 heures à 80°. Un dosage effectué sur le mélange réactionnel montre que seulement 19 p. 100 de paratoluène sulfonate ont réagi.

II. — Étude des énolates bromomagnésien et sodique de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone.

A. — Énolate halogénomagnésien de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone.

a) **Action de Br_2.** — A l'énolate préparé à partir de 5 g de cétone (0,024 mol) on ajoute goutte à goutte 1,3 cm³ de Br_2 (0,025 mol) dissous dans 30 cm³ d'éther anhydre. La réaction est exothermique. Le brome réagit instantanément. On isole le produit selon les méthodes courantes. Un dosage de brome organique effectué sur le produit brut obtenu indique un pourcentage de brome pour 23,5 p. 100 au lieu de 27,9 p. 100 si la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) bromométhyl cétone était pure : ce qui indique pour ce dernier composé un rendement de 84 p. 100. Cette cétone bromée cristallisée est identique à un échantillon authentique.

b) **Action de CO_2.** — A l'énolate préparé à partir de 5 g de cétone, on ajoute un gros excès de neige carbonique. Après avoir isolé les produits de la manière habituelle, mais en faisant attention de ne pas être en milieu trop acide, et en épuisant rapidement, on obtient 3 g (rendement 50 p. 100) d'un acide qui, mis en contact, un certain temps, avec une solution aqueuse acide, donne un dégagement gazeux et la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone. Il s'agit donc de l'acide *(cyclohexyl-1' cyclohexyl)-3 oxo propionique* $Rcy - CO - CH_2COOH$. $C_{15}H_{24}O_3$.

c) **Action du diéthylaminoacétonitrile.** — A l'énolate préparé à partir de 5 g de cétone (0,024 mol), on ajoute goutte à goutte 6 g du diéthylaminoacétonitrile (0,0535 mol). Aucune réaction apparente ne se manifeste, aussi chauffe-t-on pendant 12 heures à ébullition. Après refroidissement le mélange réactionnel est versé sur de la glace pilée et acidifié par une solution aqueuse de SO_4H_2 à 10 p. 100. A ce moment, on observe une précipitation de cristaux, le sulfate de la *(cyclohexyl-1' cyclohexyl)-1 imino-3 diéthylamino-4 butanone-1*. F : 178°. Rendement : 4,7 g.

Ces cristaux mis en suspension dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 10 p. 100 se dissolvent au bout de 1/4 d'heure de chauffage à ébullition. Après refroidissement on alcalinise et on épuise à l'éther. Après élimination du solvant on obtient une huile qui, par addition d'acide sulfurique dilué, ne redonne pas de cristaux mais qui, additionnée d'éther chlorhydrique, donne un chlorhydrate. F : 182° : le chlorhydrate de la *(cyclohexyl-1' cyclohexyl)-1 one-3 diéthylamino-4 butanone-1*.

Calc. pour $C_{20}H_{36}O_2NCl$, p. 100 : Cl, 9,93. — Tr. : 9,95.

Un spectre U. V. a mis en évidence pour ce composé la présence d'un groupement β-dicétonique.

L'oxydation de ce composé par NO_3H fumant conduit à l'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique identique à un échantillon authentique.

Cette β-dicétone 0,9 g (0,0028 mol) chauffée pendant 10 heures dans 30 cm^3 de potasse méthanolique 1,4 M (0,042 mol) reste intacte.

d) **Action de l'éthoxydiéthylaminométhane.** — 1° A l'énolate préparé à partir de 5 g de cétone (0,024 mol) on ajoute 6 g d'éthoxydiéthylaminométhane (0,046 mol) dilués dans 30 cm^3 d'éther. La réaction est exothermique, on chauffe cependant 12 heures à ébullition. Après traitement habituel, on isole 3,7 g de fractions neutres indistillables, même sous un vide poussé.

2° L'énolate préparé à partir de 5 g de cétone (0,024 mol) est ajouté

goutte à goutte à 6 g d'éthoxydiéthylaminométhane (0,046 mol) diluées dans 30 cm³ d'éther, avec agitation mécanique. Après isolement des produits par les méthodes habituelles, on obtient une huile visqueuse qui par addition d'éther chlorhydrique donne le chlorhydrate de la (*cyclohexyl-1 cyclohexyl*) *diéthylamino éthyl cétone*. Rendement 5,9 g (75 p. 100). F : 166° (cristallisé dans l'alcool isopropylique).

Calc. pour $C_{19}H_{36}ONCl$, p. 100 : Cl, 10,75. — Tr. : 10,70.

Un spectre I. R. a confirmé la structure cétonique de ce composé.

3° *Identification de la* (*cyclohexyl-1 cyclohexyl*) *diéthylamino éthyl cétone*. Le chlorhydrate de ce composé (1 g) dissous dans 10 cm³ d'une solution aqueuse de ClH à 20 p. 100, après un entraînement à la vapeur de 3 heures, est récupéré intégralement.

L'iodométhylate de cette β-aminocétone est préparé.

Calc. pour $C_{20}H_{38}ONI$, p. 100 : I, 29,2. — Tr. : 28,2.

2,8 g d'iodométhylate (0,00645 mol) sont ajoutés à une suspension dans l'eau d'Ag_2O préparé à partir de 2,4 g de NO_3Ag (0,0141 mol). Il se forme immédiatement une huile. Une odeur de diéthylamine se dégage. Après épuisement et élimination de l'éther on obtient 0,9 g de produit qui réduit par $LiAlH_4$ dans les conditions habituelles donne la même phényluréthane que le (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl carbinol. Le produit obtenu dans cette réaction est donc la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone. Dans les fractions aqueuses, nous avons pu caractériser le formol par la réaction colorée de Schryver ([52]).

e) **Action de la β-chloroéthyl N-diéthylamine.** — A l'énolate préparé à partir de 2 g de cétone (0,01 mol) sont ajoutés 3 g de β-chloroéthyl N-diéthylamine (0,021 mol). Après isolement des produits par la méthode habituelle, on obtient une huile aminée qui donne le chlorhydrate de la (*cyclohexyl-1 cyclohexyl*) *β-diéthylamino propyl cétone*. Rendement : 0,2 g (6 p. 100). F : 220°.

Calc. pour $C_{20}H_{38}ONCl$, p. 100 : Cl, 10,33. — Tr. : 10,50.

f) **Action du bromure d'isobutyle.** — Deux expériences ont été effectuées, chacune sur un énolate préparé à partir de 5 g de cétone (0,024 mol) avec addition de 10 cm³ (0,092 mol) de bromure d'isobutyle.

La première a été effectuée dans l'éther en présence de Br_2Mg préparé à partir de 1 g de magnésium et 2 cm³ de Br_2 (0,042 mol). Le mélange a été chauffé à ébullition pendant 5 heures.

La deuxième a été effectuée en ajoutant 50 cm³ d'oxyde de butyle

([52]) S. B. Schryver, *Proc. Roy. Soc.*, 1910, **82**, 226.

après avoir éliminé l'éther, en présence de 0,2 g de Cl_3Fe. Le mélange a été chauffé pendant 5 heures à ébullition.

Pour ces deux expériences, après avoir séparé les produits par les méthodes habituelles, la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone a été récupérée intégralement.

g) **Action de l'aldéhyde éthylique.** — L'énolate préparé à partir de 3,4 g de cétone (0,0164 mol) est ajouté goutte à goutte avec agitation mécanique à 3 cm³ d'aldéhyde éthylique (0,0534 mol). L'addition terminée, on verse le mélange dans une solution saturée de $ClNH_4$. Après isolement des produits par la manière habituelle, on obtient par distillation une fraction principale $E_{0,7}$ 150°-158°. Rendement : 2,5 g.

Une chromatographie sur célite a permis de séparer de cette fraction deux composés : la *(cyclohexyl-1' cyclohexyl)-1 butène-2 one-1*. F : 44°-46° (tube). Un spectre U. V. a mis en évidence la structure d'une cétone éthylénique ; et le *(cyclohexyl-1' cyclohexyl)-1 hydroxy-2 butane*. Un spectre U. V. a confirmé cette structure.

Calc. pour $C_{16}H_{28}O_2$, p. 100 : C, 76,14. — Tr. : 76,17.
H, 11,18. — Tr. : 11,52.

B. — Énolate sodique de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone.

a) **Action de Br_2.** — A l'énolate sodique préparé à partir de 5 g de cétone (0,024 mol) on ajoute 1,25 cm³ de Br_2 (0,024 mol) goutte à goutte. La réaction est immédiate, du bromure de sodium précipite. De l'eau est ajoutée et on épuise. Un dosage de Br minéral effectué sur les fractions aqueuses indique que le brome s'est fixé à 80 p. 100 sur la molécule organique.

b) **Action du bromure d'isobutyle.** — A l'énolate sodique préparé à partir de 5 g de cétone (0,024 mol), on ajoute 6,6 g de bromure d'isobutyle (0,048 mol). Après un chauffage de la solution toluénique pendant 15 jours à ébullition, on ajoute de l'eau et on épuise. Un dosage de Br minéral effectué sur les fractions aqueuses montre que 70 p. 100 du bromure d'isobutyle ont réagi. Par distillation, on isole la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) isoamyl cétone, identifiée par comparaison des spectres I. R. Rendement 3,2 g (50 p. 100).

c) **Action de la β-chloroéthyl N-diéthylamine.** — A l'énolate préparé à partir de 5 g de cétone (0,024 mol) on ajoute 4 g de β-chloroéthyl N-diéthylamine (0,029 mol). La solution toluénique est chauffée pendant 6 heures à ébullition. Après refroidissement, on sépare les fractions neutres et aminées par la méthode habituelle. Après élimination

des solvants et de la β-chloroéthyl N-diéthylamine, la *(cyclohexyl-1 cyclohexyl) β-diéthylamine butyl cétone* est isolée. Rendement : 3 g (40 p 100). E_1 : 120°-125°.

Calc. pour $C_{20}H_{38}ONCl$, p. 100 : Cl, 10,33 — Tr. : 10,5

d) **Action de l'éthoxydiéthylaminométhane.** — Deux expériences ont été effectuées, chacune sur un énolate préparé à partir de 5 g de cétone (0,024 mol), avec addition de 6 g d'éthoxydiéthylaminométhane (0,046 mol) dissous dans 60 cm³ de benzène sec. Le mélange réactionnel est porté à ébullition 1/4 d'heure dans la première expérience 18 heures dans la seconde.

Dans les deux cas les produits initiaux sont récupérés souillés de résine.

e) **Action de l'aldéhyde éthylique.** — A l'énolate préparé à partir de 5 g de cétone (0,024 mol), on ajoute goutte à goutte 5 cm³ d'aldéhyde éthylique (0,089 mol). On traite le mélange réactionnel par la méthode habituelle et par distillation on isole un mélange de (cyclohexyl-1′ cyclohexyl)-1 butène-2 one-1 et de (cyclohexyl-1′ cyclohexyl)-1 hydroxy-2 one-1 butane. Rendement : 0,6 g.

f) **Action de la diéthylamine et du trioxyméthylène (diméthylformamide).** — A un énolate obtenu à partir de 5 g de cétone (0,024 mol) on ajoute 3,5 g de diéthylamine anhydre (0,048 mol) et 1,45 g de trioxyméthylène (0,016 mol) dissous dans 60 cm³ de diméthylformamide. Le mélange est porté à ébullition pendant 16 heures. Les fractions neutres et aminées sont séparées de la manière habituelle. On obtient une huile aminée qui donne le chlorhydrate de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) β-diéthylamino éthyl cétone, identique à un échantillon authentique. Rendement : 1,6 g (20 p. 100).

g) **Action de la diéthylamine et du trioxyméthylène (dioxanne).** — A un énolate préparé à partir de 5 g de cétone (0,024 mol) on ajoute 3,5 g de diéthylamine anhydre (0,048 mol), 1,6 g de trioxyméthylène (0,018 mol) dissous dans 60 cm³ de dioxanne. Le mélange est porté à ébullition pendant 16 heures. Après avoir isolé les fractions neutres et aminées de la manière habituelle, on récupère les produits initiaux souillés de résine.

h) **Action du chlorhydrate de diéthylamine et d'une solution aqueuse de formol.** — A un énolate obtenu à partir de 5 g de cétone (0,024 mol) on ajoute 3,5 g de chlorhydrate de diéthylamine (0,032 mol) et 2,75 cm³ d'une solution aqueuse de formol à 40 p. 100 (0,037 mol), le tout dissous dans 60 cm³ d'alcool isoamylique. Le mélange est porté à ébulli-

tion pendant 16 heures. Après avoir isolé les fractions neutres et aminées de la manière habituelle, on récupère les produits initiaux souillés de résines.

C. — Action de l'énolate chloromagnésien de la pinacoline sur l'éthoxydiéthylaminométhane.

L'énolate de la pinacoline a été préparé en ajoutant 220 cm³ de chlorure de butyltertiaire magnésium 0,49 M (0,11 mol) à 9 g de pinacoline (0,09 mol). Cet énolate est ajouté goutte à goutte à 12 g d'éthoxydiéthylaminométhane (0,092 mol). On sépare par les méthodes habituelles les fractions neutres et aminées.

Les fractions aminées, après élimination de l'éthoxydiéthylaminométhane donnent une huile qui conduit au chlorhydrate de la *tertiobutyl β-diéthylamino éthyl cétone* dont la structure a été confirmée par spectre I. R. Rendement : 6 g (30 p. 100).

Calc. pour $C_{11}H_{24}NOCl$, p. 100 : Cl, 16,03. — Tr. : 16,80.

CONCLUSIONS

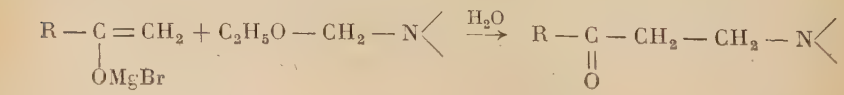
L'étude des manifestations de l'effet stérique lors de nombreuses réactions faisant intervenir des composés comportant le radical cyclohexyl-1 cyclohexyle, a permis d'orienter notre travail dans deux directions : l'une pratique, car nous avons résolu certains problèmes de synthèse, l'autre théorique, car nous avons apporté une contribution au problème de l'effet stérique en liaison avec celui des mécanismes réactionnels.

Conclusions expérimentales. — L'échec de toutes les réactions classiques, essayées pour fixer une chaîne plus au moins longue sur le radical cyclohexyl-1 cyclohexyle en utilisant comme matière première le chlorure de l'acide cyclohexyl-1 cyclohexane carboxylique, nous a conduit à utiliser comme réactifs intermédiaires les énolates soit halogénomagnésien, soit sodique de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone.

Par ce biais, il a été possible de réaliser l'alcoylation, l'aminoalcoylation, l'hydroxyalcoylation de cette dernière cétone.

Nous avons ainsi réalisé trois nouvelles réactions :

1° L'action d'un énolate bromomagnésien sur un α-amino-éther conduit à une β-aminocétone :



Cette réaction a été généralisée (*) ([53]) et permet d'obtenir aisément l'aminoalcoylation de cétones méthylées α-trisubstituées du type général $\diagup\!\!>C-CO-CH_3$; or ce sont précisément pour ces cétones que la réaction de Mannich échoue ou donne de très mauvais rendements.

2° L'action d'un énolate bromomagnésien sur un α-aminoéther conduit à une ω-amino β-dicétone :

$$R-\underset{\underset{OMgBr}{|}}{C}=CH_2 + CN-CH_2-N\diagup\!\!\diagdown \xrightarrow{H_2O} R-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_2-N\diagup\!\!\diagdown$$

Cette réaction a pu être étendue aux nitriles simples ; elle conduit dans ce cas à une β-dicétone (*) ([53]).

3° L'énolate sodique de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone chauffé en présence de trioxyméthylène dans du diméthylformamide conduit à la β-aminocétone correspondante.

De plus, cette étude préliminaire du comportement des énolates métalliques a déjà permis et permettra probablement l'élaboration de nouvelles réactions susceptibles de rendre de grands services en synthèse organique.

Ainsi par exemple :

a) Nous avons pu montrer (*) ([54]) que les composés organomagnésiens résultant de l'action du magnésium sur des cétones α-halogénées, en réagissant sur des α-aminoéthers conduisent également à des β-aminocétones.

b) Récemment Jacques, Rivière-Larramona et Tchoubar ([55]) ont montré que l'action d'un α-aminoéther sur un réactif de Réformatsky (ester bromé + Zn ou Mg) conduit à un β-aminoester inaccessible par la méthode de Mannich. Il est donc prévisible que l'étude de différents composés α-bromés (amides, nitriles, etc.) qui ne sont pas susceptibles de conduire à un réactif de Grignard, réagiront avec des réactifs appropriés dans les conditions de la réaction de Réformatsky.

Conclusions théoriques. — Ce travail a montré que l'empêchement stérique créé par le radical cyclohexyl-1 cyclohexyle s'exerce non seulement lors de l'attaque nucléophile du carbone adjacent à ce radical

---

([53]) M. Charpentier-Morize, H. Rivière-Larramona et B. Tchoubar, *16e Congrès International de Chimie*, Paris, 1957, Résumés p. 125.

(*) Tous les travaux auxquels j'ai participé et qui sont mentionnés dans ces conclusions ont été menés parallèlement à la rédaction du présent travail.

([54]) M. Charpentier-Morize, H. Rivière-Larramona et B. Tchoubar, *Comptes Rendus*, 1957, **245**, 2318.

([55]) J. Jacques, H. Rivière-Larramona et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 1958, **246**, 1224.

mais aussi, ce qui est un phénomène peu classique en série non aromatique, lors de l'attaque d'un atome plus lointain.

Ce dernier phénomène s'est manifesté principalement au cours des tentatives de l'énolisation par catalyse basique de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone. Pour interpréter ce résultat, nous avons été amenée à supposer que l'hydrogène devant s'éliminer de la molécule lors de cette réaction a une position définie : cet hydrogène doit être dans un plan perpendiculaire à celui du carbonyle. Cette exigence stéréoélectronique implique une interférence entre l'un des cycles cyclohexaniques et la base liée presque covalentiellement à l'hydrogène.

D'autre part, pour expliquer la non sensibilité à l'empêchement stérique de l'énolisation par catalyse acide de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone, il nous a paru raisonnable de rapprocher cette réaction d'une réaction d'élimination pseudo-unimoléculaire et par analogie de proposer le mécanisme suivant :

Dans ce cas, la base n'est pas partie intégrante de l'état de transition du stade déterminant la vitesse réactionnelle. Un tel mécanisme ne peut donc pas être sensible à l'empêchement stérique créé par le radical cyclohexyl-1 cyclohexyle.

Une étude cinétique de l'énolisation par catalyse acide pourra, nous l'espérons, démontrer la validité de cette hypothèse et préciser les conditions de structure et de milieu favorables à ce mécanisme.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3379, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4085. — 5-1960.

CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DE L'HYDROGÉNOLYSE
DES CARBURES CYCLOPENTANIQUES (*)

Par François GAULT

INTRODUCTION

Généralités sur les réactions de contact. — Les réactions de contact des hydrocarbures se divisent en deux grands groupes :

1) celles qui se produisent sur catalyseurs conducteurs (platine, nickel, etc.) ou semiconducteurs (Cr_2O_3, MoS_2, etc.). Ce sont des réactions d'hydrogénation ou de déshydrogénation ;

2) celles qui se produisent sur catalyseurs acides (silice, chlorure d'aluminium, etc.). Ce sont des réactions d'alcoylation et d'isomérisation.

Une série de réactions, groupées sous le nom de craquage catalytique se produisent à la fois sur catalyseurs conducteurs et sur catalyseurs acides, avec des mécanismes différents.

Nous réserverons le nom d'hydrogénolyse aux réactions de craquage sur catalyseurs conducteurs.

Ces réactions n'ont lieu, en effet, qu'en présence d'hydrogène, alors que les réactions de craquage sur catalyseurs acides se produisent en l'absence d'hydrogène, selon le mécanisme ionique.

Parmi les métaux. — 1) Le nickel est certainement le meilleur catalyseur d'hydrogénolyse :

Il permet la coupure de toutes les liaisons sans exception à des températures relativement basses :

— Le cyclopropane est ouvert dès 80° (1).
— Le cyclobutane dès 180° (2).

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques.

(1) R. Willstatter et J. Bruce, *Ber.*, 1907, **40**, 4456.

(2) R. Willstatter et J. Bruce, *Ber.*, 1907, **40**, 3979.

— Les aliphatiques dès 150° et la réaction est très importante à 200° ([3]).

— L'hydrogénolyse des chaînes latérales des carbures aromatiques intervient à 200° ([4]) ; la déalcoylation de ces carbures intervient à 250° ([5]) ([6]).

Il résulte de la température basse d'hydrogénolyse des aliphatiques sur nickel que les carbures hydrogénolysés à plus hautes températures donnent des produits dégradés :

Les carbures cyclopentaniques sont ouverts vers 240° et donnent des paraffines de plus bas poids moléculaires ([7]) ; les carbures cyclohexaniques, à partir de 280°, avec formation de méthane ([8]).

Les carbures cycliques à plus de six carbones dans le cycle sont hydrogénolysés après une isomérisation en cyclohexaniques intervenant vers 200°-250° ([9]) et les noyaux aromatiques, après une hydrogénation intervenant vers 200° ([3]).

2) Sur platine, les réactions d'hydrogénolyse ont été observées à plus hautes températures que sur le nickel, uniquement sur les cycles propaniques à 120° ([10]), butaniques à 180° ([11]) et pentaniques à 200°-310° ([12]) ([13]).

Au contraire, l'hydrogénolyse des aliphatiques n'intervient qu'à partir des chaînes à plus de huit carbones et très faiblement ([14]). L'hydrogénolyse des cycles hexaniques et les réactions de déalcoylation n'ont pas été observées.

([3]) K. Morikawa et H. S. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1795 ; 1937, **59**, 1103.

([4]) P. Sabatier, *Catalyse en chimie organique*, Paris, 1932.

([5]) C. C. Hall, *Chem. and Ind.*, 1935, **54**, 208.

([6]) S. I. Khromov, S. S. Novikov et N. D. Zelinskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1952, **85**, 1053-1056 ; 1952, **87**, 613-616.

([7]) B. A. Kazanskii et al., *Izvest. Akad. Nauk SSSR*, 1947, 183-190 ; *J. obs. Khim.*, 1939, **9**, 447-452 ; *Dokl. Akad.*, 1950, **72**, 512 ; 1948, **62**, 83-86.

([8]) P. Sabatier, *Ann. Chim. et Phys.*, 1905 [8], **4**, 363-457.

([9]) H. Meerwein et K. Van Emster, *Ber.*, 1920, **53**, 1815.

([10]) B. A. Kazanskii, M. Lukina et V. Ovodova, *Izvest. Akad. Nauk SSSR OXN*, 1954, 878-881 ; *Chem. Abstr.*, 1955, **49**, 13906 *a*. *Communication au XVI^e Congrès International de Chimie*, Paris, 1957 ; résumés des communications, p. 157.

([11]) B. A. Kazanskii et M. Yu Lukina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1949, **65**, 693-696 ; 1950, **74**, 263-266 ; *Chem. Abstr.*, 1951, **45**, 2879 *c*.

([12]) N. D. Zelinskii, B. A. Kazanskii et A. F. Plate, *Ber.*, 1933, **66 B**, 1415.

([13]) B. A. Kazanskii et T. S. Bulanova, *Izvest. Akad. Nauk SSSR OXN*, 1947, 29-40 s. q.

([14]) N. D. Zelinskii et B. A. Kazanskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1934, **3**, 168-170 ; *Chem. Abstr.*, 1935, **29**, 153.

Il en résulte :

a) que les carbures aliphatiques obtenus comme produits primaires de l'hydrogénolyse des cycles ne sont pas dégradés ([13]) ;

b) que sur platine les cycles à plus de six carbones donnent des carbures cyclohexaniques substitués ([15]).

3) **Le palladium** est déjà un mauvais catalyseur d'hydrogénolyse :

Sur palladium, seuls les cycles propaniques sont ouverts ([16]), mais l'hydrogénolyse du spiropentane s'arrête à un carbure cyclo-propanique ([17]).

Les cycles pentaniques et à plus de six carbones sont isomérisés en cyclohexaniques ([18]) ([19]).

4) **Le cuivre** n'a d'action catalytique qu'à partir de 450° où il ouvre les cycles pentaniques et hexaniques ([20]) ([21]) alors qu'il n'a pratiquement pas d'action sur l'éthane.

5) **Les oxydes ou sulfures semi-conducteurs** ne donnent de réactions d'hydrogénolyse qu'à des températures supérieures à 400°, à côté de réactions d'isomérisation et d'aromatisation ([22]) ([23]).

L'effet de la pression d'hydrogène sur la vitesse de réaction permet de classer les catalyseurs en deux groupes :

— la pression d'hydrogène ralentit les réactions d'hydrogénolyse sur nickel et platine ([24]) ([25]) ;

— elle accélère les réactions d'hydrogénolyse sur cuivre et sur semi-conducteurs.

([15]) S. I. Khromov et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1953, **89**, 1025-1028 ; *Chem. Abstr.*, 1954, **48**, 6383 *i* ; *J. obs. Khim.*, 1954, **24**, 1562-1566 ; *Chem. Abstr.*, 1955, **49**, 11573 *e* ; *Ibidem*, 1954, **24**, 1360-1364 ; *Chem. Abstr.*, 1955, **49**, 12318 *h*.

([16]) N. Zelinskii et B. A. Kazanskii, *Ber.*, 1927, **60**, 1096.

([17]) N. D. Zelinskii et A. E. Uspenskii, *Ber.*, 1913, **46**, 169.

([18]) V. Prelog, V. Boarland et S. Poliak, *Helv. Chim. Acta*, 1955, **38**, 434-440.

([19]) E. I. Margolis et L. I. Marakova, *Vestnik Serie Fiz. Mat. Est. Nauk*, 1954, n° 8, 79-82 ; *Chem. Abstr.*, 1956, **50**, 200 *g*.

([20]) V. Ipatieff, *Catalytic reactions at high pressures and temperatures*, N. Y., 1936, pp. 373-412.

([21]) V. Ipatieff, N. Orlov et N. Lichatchev, *Ber.*, 1930, **63**, 156 ; *Ber.*, 1929, **62**, 593, 719 ; *Ber.*, 1927, **60**, 1963.

([22]) P. V. Puchkov et A. F. Nikolaeva, *J. obs. Khim.*, 1939, **9**, 280-284 ; *Chem. Abstr.*, 1939, **33**, 6254 ; *Ibidem*, 1938, **8**, 1677-1681, 1756-1762 ; *Chem. Abstr.*, 1939, **33**, 4968 ; *J. obs. Khim.*, 1938, **8**, 1153-1166 ; *Chem. Abstr.*, 1939, **33**, 3766 ; *Ibidem*, 1942, **12**, 240-245.

([23]) Y. Kozaka, *J. Soc. Ind. Japan*, 1941, **44**, 21-22 ; *Chem. Abstr.*, 1941, **35**, 5099.

([24]) B. A. Kazanskii et E. M. Terenteva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1950, **72**, 511 ; *Chem. Abstr.*, 1950, **44**, 7785.

([25]) I. A. Musaev, *Ibidem*, 1949, **61**, 397-400.

Cette classification correspond à celle qui pourrait être établie selon les températures de réaction : l'hydrogénolyse se produit en dessous de 300° sur platine, nickel, palladium ; au-dessus de 400° sur cuivre et semi-conducteurs.

Études des réactions d'hydrogénolyse sur les catalyseurs du premier groupe. — A) Dans l'hydrogénolyse des aliphatiques sur nickel, Ipatieff constate que la coupure des liaisons C-C ter-sec est empêchée sélectivement par la pression d'hydrogène ([26]) ([27]) ([28]).

B) A la suite d'une étude sur une série de polyméthylcyclopentanes, Kazanskii constate les faits suivants :

— La vitesse d'hydrogénolyse sur platine diminue très vite quand augmente le nombre des substituants (de 10 à 1 du méthylcyclopentane au diméthyl 1-3 cyclopentane) ([29]).

— Dans tous les cas, la vitesse de coupure des liaisons C-C bisecondaires est plus grande que celle des liaisons C-C tertiaires-secondaires ([30]).

C) Dans l'hydrogénolyse des cycles propaniques sur platine, Kazanskii montra que la liaison hydrogénolysée de préférence était la liaison la moins encombrée du cycle ([10]).

Dans l'hydrogénolyse des cycles butaniques, au contraire, la vitesse de coupure des diverses liaisons est la même ([11]).

But de notre travail. — Le fait essentiel qui ressort, tant des travaux de Kazanskii sur platine que des travaux d'Ipatieff sur nickel, est que la vitesse de coupure des liaisons C-C secondaires-tertiaires est en général plus faible que la vitesse de coupure des liaisons C-C bisecondaires ou secondaires-primaires.

L'objet de ce travail a donc été de préciser ce fait et de voir si ces différences de vitesses dépendaient des conditions expérimentales.

Le choix de la réaction d'hydrogénolyse étudiée, du catalyseur et du support, résulte des travaux antérieurs :

— Le platine ne provoque pas, comme le nickel, la dégradation des produits primaires de la réaction.

([26]) V. Ipatieff et V. Haensel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 345-346.

([27]) V. Ipatieff et V. Haensel, *Ind. Eng. Chem.*, 1947, **39**, 853-857.

([28]) V. Ipatieff, U. S. Patent, 2 441 663 ; U. S. Patent, 2 422 670 ; U. S. Patent 2 422 672 , U. S. Patent, 2 422 675.

([29]) B. A. Kazanskii, *Usp. Khim.*, 1948, **17**, 655.

([30]) *a*) B. A. Kazanskii, Z. A. Rumantseva et M. L. Batuev, *Izvest.*, 1957, 180 ; *Chem. Abstr.*, 1948, **42**, 4535 ; *b*) *Ibidem*, 1947, 473-492 ; *Chem. Abstr.*, 1948, **42**, 4536.

— L'ouverture des cycles pentaniques sur platine ne s'accompagne apparemment pas d'isomérisation comme c'est le cas pour l'ouverture des cycles propaniques.

— Le support alumine, dans les conditions des expériences, n'isomérise et ne craque que très faiblement les carbures cyclopentaniques et aliphatiques, au moins jusqu'aux octanes.

— *Le sujet de notre étude sera donc l'étude de la composition des produits formés dans l'hydrogénolyse des carbures cyclopentaniques sur platine-alumine.*

PREMIÈRE PARTIE

Hydrogénolyse de carbures simples : méthylcyclopentane et diméthyl-1-3-cyclopentane.

— En étudiant l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane sous 1 atm sur platine-charbon à 10 p. 100 de platine, Kazanskii remarqua que la composition du catalysat ne variait pas entre 270° et 310° ([30]).

Une théorie de l'hydrogénolyse a été établie par Raik ([31]) sur la base de cette observation.

Elle suppose que les rapports des vitesses de coupure des liaisons cycliques restent constants quelles que soient les conditions expérimentales.

Il nous a paru important de vérifier ou d'infirmer ce fait.

— Nous avons donc répété, avec des moyens d'analyse plus puissants, les expériences de Kazanskii sur le méthylcyclopentane, mais dans des conditions expérimentales plus larges (température variant de 250° à 350°, pression initiale d'hydrogène variant de 30 à 70 atm, pourcentage du platine sur l'alumine variant de 20 p. 100 à 0,15 p. 100).

Dans les mêmes conditions, a été étudiée l'hydrogénolyse du diméthyl-1-3-cyclopentane que Kazanskii n'avait réalisée que sous 1 atm et à 310°.

L'utilisation de la pression et de catalyseurs à faibles pourcentages de platine nous oblige à augmenter les temps de contact, donc à opérer en phase gaz à l'autoclave.

Cette technique exige une mise au point sur les conditions d'hydrogénolyse et sur la reproductibilité des expériences.

([31]) S. E. Raik, *Viestnik M. G. U.*, **6**, n° 2, *Serie Fiz. Mat. Est. Nauk*, 1951, n° 1, 67-75.

I. — CONDITIONS D'HYDROGÉNOLYSE

L'autoclave est porté en un temps t_1 (temps de chauffe) à la température T (température d'équilibre), à laquelle il est maintenu pendant le temps t_2 (temps de réaction).

Nous avons pu montrer que :

1) une partie importante de la réaction se produit pendant le temps de chauffe t_1 ;

la réaction se ralentit très vite et après un temps de réaction $t_2 = \tau$ de 30 minutes, la réaction est pratiquement arrêtée ;

2) pour une pression initiale d'hydrogène et une quantité de carbure données, la réaction ne devient sensible qu'à partir d'une certaine température T_1.

Cette température T_1 augmente de 250° à 310° quand on augmente la pression initiale d'hydrogène de 30 à 70 atm ou quand on réduit au tiers la pression partielle de carbure.

3) Pour une température $T > T_1$ et dans les expériences poursuivies au-delà de l'arrêt de la réaction ($t > \tau$), le rendement augmente avec la température jusqu'à une limite mal définie ; la réaction n'est pas reproductible du point de vue du rendement.

4) L'arrêt de la réaction au bout d'un temps déterminé et la non-reproductibilité des expériences au point de vue du rendement peuvent être interprétés de deux manières différentes :

a) Par un empoisonnement du catalyseur ; fait démontré par une série de trois expériences réalisées successivement avec le même catalyseur.

b) Par une diminution de la vitesse d'hydrogénolyse due à l'apparition des produits de la réaction, fait très difficilement séparable expérimentalement du phénomène d'empoisonnement.

Il semblerait prouvé que l'apparition des produits de la réaction intervient peu par elle-même, mais influence la vitesse d'empoisonnement.

Parmi les causes d'empoisonnement, nous avons pu déterminer :

— la formation d'eau dans la réaction en autoclave à partir de l'oxygène contenu dans l'hydrogène, qui, seule, suffit à expliquer la non-reproductibilité des expériences ;

— la formation d'une couche de coke sur le catalyseur, prouvée par l'inactivité du catalyseur préchauffé en présence de carbure et en l'absence d'hydrogène et par la formation de CO_2 lors de la régénération du catalyseur par l'oxygène ;

— une désactivation qui se produit lorsque le catalyseur est préchauffé en présence d'hydrogène pur (exempt d'oxygène) et en l'absence de carbure.

Les phénomènes d'empoisonnement sont donc très complexes et n'ont pu être éliminés.

L'empoisonnement du catalyseur et la non-reproductibilité des expériences au point de vue du rendement sembleraient devoir rendre sans objet une étude de la composition du catalysat en fonction des conditions expérimentales.

En fait, il n'en est rien.

La composition des aliphatiques formés est la même quels que soient le rendement de la réaction et les facteurs qui le déterminent (temps de contact, empoisonnement), à condition que ce rendement soit appréciable (supérieur à 10 p. 100).

Une série d'expériences faites avec des échantillons d'un même catalyseur montre que la reproductibilité au point de vue de la composition du catalysat est de l'ordre des erreurs de mesure (moins de 1 p. 100 en valeur absolue).

Pour des expériences faites avec différents catalyseurs de même teneur en platine et préparées dans les mêmes conditions, la reproductibilité est très satisfaisante (moins de 2 p. 100 d'erreur absolue).

Une étude précise de la composition du catalysat peut donc être faite en fonction des conditions expérimentales : teneur en platine du catalyseur, température, pression.

II. — VARIATIONS DE LA COMPOSITION DU CATALYSAT AVEC LA DISPERSION DU PLATINE SUR LE SUPPORT

Avant d'entreprendre cette étude, il est nécessaire de vérifier qu'il ne se produit pas de réactions secondaires sur le catalyseur dans les conditions des expériences.

Des essais faits avec le méthyl-3-pentane, le *n*-hexane et le méthylcyclopentane sur des catalyseurs à diverses teneurs de platine (0,6 à 10 p. 100) et sur l'alumine pure, sous diverses pressions d'hydrogène (5-50 atm) et à différentes températures (300°-350°), montrent que :

1) Le *n*-hexane n'est pas isomérisé.

2) Dans aucun cas l'isomérisation du méthyl-3-pentane ne dépasse 0,5 p. 100 (à 350°).

3) Le craquage des paraffines est dû à l'alumine (catalyse acide), commence à 330° et est de 1 p. 100 à 345°. Il intervient de la même manière pour le *n*-hexane et le méthyl-3-pentane.

4) Sur alumine pure, le méthylcyclopentane n'est pas isomérisé, mais craqué à partir de 340° (2 p. 100).

Le diméthyl-1-3-cyclopentane et les aliphatiques obtenus dans l'hydrogénolyse de ce carbure subissent des isomérisations et des craquages à peine plus importants que ceux que subissent le méthylcyclopentane et les hexanes aliphatiques.

Les réactions autres que l'hydrogénolyse peuvent donc être négligées dans le cas du méthylcyclopentane et du diméthyl-1-3-cyclopentane, à condition de ne pas dépasser 350° dans l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane et 340° dans l'hydrogénolyse du diméthyl-1-3-cyclopentane.

Ceci étant établi, la composition du catalysat a été étudiée en fonction de la teneur en platine du catalyseur, la température d'équilibre et la pression initiale d'hydrogène étant fixées dans les expériences décrites.

Dans le cas du méthylcyclopentane, les expériences sont conduites à 315° sous une pression initiale d'hydrogène de 30 atm.

La figure 1 montre les diverses possibilités de coupures :

Les liaisons C-C bisecondaires β et γ sont hydrogénolysées en donnant les méthyl-2- et méthyl-3-pentanes.

La liaison C-C tertiaire-secondaire α est hydrogénolysée en donnant le *n*-hexane.

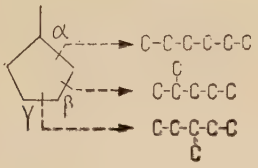


Fig. 1.

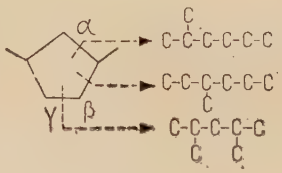


Fig. 3.

On constate :

1) que le rapport R_2 méthyl-2-pentane sur méthyl-3-pentane dans le catalysat ($R_2 = \beta/\gamma$) est pratiquement indépendant de la dispersion du platine, mais augmente très légèrement avec celle-ci. Ce rapport varie de 2 à 2,5 suivant les expériences.

Le rapport des vitesses de coupure de deux liaisons C-C bisecondaires, égal à la moitié du rapport R_2, est donc à peu près constant et voisin de 1, quelle que soit la dispersion du platine.

2) Au contraire, le rapport R_1 méthyl-3-pentane sur *n*-hexane ($R_1 = \gamma/\alpha$) augmente considérablement avec la concentration du platine sur le support.

Le rapport des vitesses de coupures d'une liaison C-C bisecondaire et d'une liaison C-C tertiaire-secondaire, égal à deux fois le rapport R_1, augmente donc avec la concentration du platine sur le support.

Ce rapport tend vers une limite supérieure (voisine de 6) pour des catalyseurs à forte concentration de platine et vers une limite inférieure (voisine de 0,8) pour des catalyseurs très dispersés.

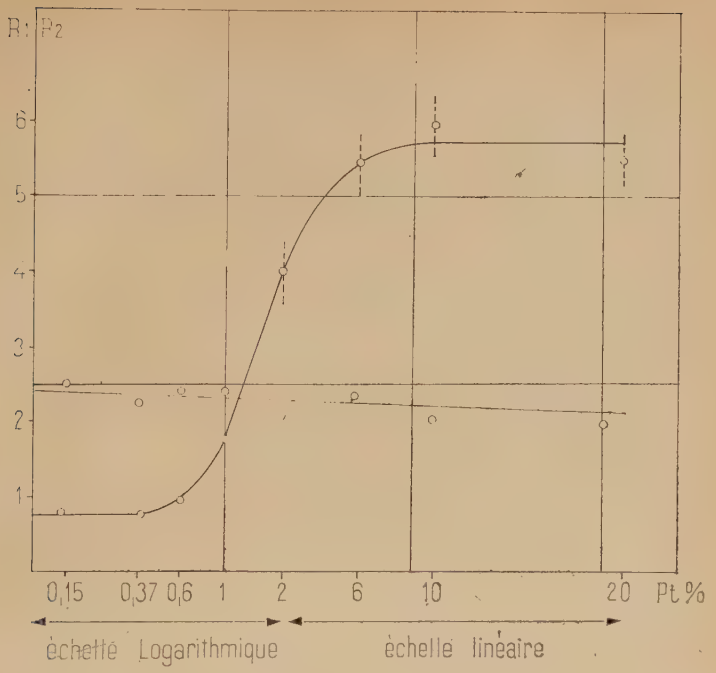


Fig. 2.

Le tableau I indique les valeurs des rapports R_1 et R_2 représentées par ailleurs sur les courbes (fig. 2) en fonction de la concentration du platine sur le support.

A titre de comparaison, notons que Kazanskii trouve 11 p. 100 de *n*-hexane et 22 p. 100 du méthyl-3-pentane dans les produits d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane, à 270°-310° sous 1 atm, mais sur platine-charbon à 10 p. 100 de platine ([30]).

Tableau I

Pt (p. 100)	$R_1 = \gamma/\alpha$	$R_2 = \beta/\gamma$
20	5,5 ± 0,5	2 ± 0,15
10	6 ± 0,5	2,1 —
6	5,5 ± 0,5	2,4 —
2	4 ± 0,3	2,2 —
1	1,72 ± 0,1	2,4 —
0,6	0,95 ± 0,05	2,4 —
0,37	0,76 ± 0,05	2,3 —
0,15	0,80 ± 0,05	2,5 —

Tableau II

Pt (p. 100)	$R_1 = \gamma/\alpha$	$R_2 = \alpha/\beta$
10	2,60	0,95
1	1,13	1,36
0,6	0,84	1,33
0,37	0,73	1,33

Dans le cas du diméthyl-1-3-cyclopentane, les expériences sont conduites à 330°-335°, sous une pression initiale d'hydrogène de 30 atm.

La figure 3 montre les diverses possibilités de coupures.

Les liaisons C-C tertiaires-secondaires α et β sont hydrogénolysées en donnant les méthyl-2- et méthyl-3-hexanes.

La liaison C-C bisecondaire γ est hydrogénolysée en donnant le diméthyl-2-4-pentane.

On constate, comme dans le cas du méthylcyclopentane, que :

1) Le rapport méthyl-2-hexane sur méthyl-3-hexane dans le catalysat ($R_2 = \alpha/\beta$) est pratiquement indépendant de la dispersion du platine. La faible augmentation avec la dispersion du platine de R_2 est toutefois plus sensible que dans le cas du rapport R_2 dans l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane (0,95 à 1,35).

Les vitesses de coupure de deux liaisons de même nature, ici des liaisons C-C tertiaires-secondaires, sont donc entre elles dans un rapport à peu près constant et voisin de 1.

2) Le rapport diméthyl-2-4-pentane sur méthyl-2-hexane ($R_1 = \gamma/\alpha$), au contraire, augmente de manière appréciable avec la concentration du platine (de 0,75 à 2,6), bien que cette augmentation soit moins importante que l'augmentation du rapport équivalent dans l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane.

Comme dans le cas du méthylcyclopentane, le rapport des vitesses de coupures d'une liaison C-C bisecondaire et d'une liaison C-C tertiaire-secondaire, égal à deux fois le rapport R_1, augmente avec la concentration du platine sur le support.

Il est remarquable que la valeur limite, pour de faibles concentrations de platine, des rapports des vitesses de coupures de ces deux liaisons, soit la même pour le méthylcyclopentane (1,6) et pour le diméthyl-1-3-cyclopentane (1,5).

Le tableau II indique les valeurs des rapports R_1 et R_2 en fonction de la concentration du platine sur le support.

En conclusion de ce chapitre, nous soulignerons que l'augmentation du pourcentage des produits de coupures des liaisons C-C tertiaires-secondaires du cycle avec la dispersion du platine est une propriété extrême-

ment sensible des catalyseurs moyennement concentrés (0,6 à 2 p. 100 de platine) de notre série de catalyseurs.

Nous utiliserons cette sensibilité pour étudier les modifications de ces catalyseurs et en déduire des interprétations de cet effet en particulier et de l'hydrogénolyse plus généralement.

Mais avant de poursuivre, il est nécessaire d'étudier d'autres propriétés des catalyseurs à forte concentration de platine (plus de 2 p. 100 de platine) et à faible concentration de platine (moins de 0,6 p. 100).

III. — PROPRIÉTÉS DES CATALYSEURS A FORTE ET A FAIBLE CONCENTRATION DE PLATINE : EFFETS DE TEMPÉRATURE ET DE PRESSION

La reproductibilité de la composition du catalysat sur des échantillons d'une même préparation étant excellente, nous pouvons donc étudier, avec un même catalyseur, des effets, même faibles, des conditions de température et de pression sur la composition du catalysat.

A) **Catalyseur à 10 p. 100 de platine.** — Le rapport des vitesses de coupures de deux liaisons de même type varie peu avec la température d'équilibre et la pression initiale d'hydrogène.

Le rapport des vitesses de coupures de deux liaisons de natures différentes, au contraire, varie considérablement avec les conditions expérimentales.

Dans le cas du méthylcyclopentane. — 1) Le pourcentage de méthyl-2-pentane dans le mélange de méthylpentanes, et par conséquent le rapport méthyl-2-pentane sur méthyl-3-pentane (R_2) augmente sensiblement quand la température d'équilibre diminue ou quand la pression initiale d'hydrogène augmente.

Le tableau III donne les pourcentages de méthyl-2-pentane en fonction de la température et de la pression initiale d'hydrogène.

Tableau III

T \ Pi	30 atm	50 atm	70 atm
250°	74 ± 1	—	—
275°	72,5 ± 1	71,8 ± 1 [1]	74 ± 2
310°	68 ± 0,8	71,6 ± 0,8	72 ± 1
345°	68 ± 0,8	70,5 ± 0,8	71,7 ± 0,8

[1] Cette expérience est réalisée à 285°.

On remarquera que pour des températures assez élevées et des pressions assez faibles, le rapport méthyl-2-pentane sur méthyl-3-pentane est voisin de 2.

2) Au contraire, le pourcentage de *n*-hexane varie considérablement quand varient les conditions expérimentales.

Négligeable pour de faibles températures ou de fortes pressions, il est de 7 p. 100 pour des températures élevées (345°) et des pressions relativement basses (30 atm).

Dans les domaines où la quantité de *n*-hexane est suffisante pour que les mesures puissent être faites avec précision, on constate que le rapport méthyl-3-pentane sur *n*-hexane (R_1) diminue quand on augmente la température d'équilibre ou quand on diminue la pression initiale d'hydrogène.

Le tableau IV donne les valeurs de ce rapport pour diverses conditions expérimentales.

Tableau IV

P_1 / T	30	50	70
250°	*n*-hexane non décelable	—	—
275°	22	23,5	*n*-hexane non décelable
310°	6	17,5	20
345°	4	12	20

Il est à remarquer qu'une diminution de la pression de carbure équivaut à une augmentation de la pression d'hydrogène.

Sous 25 atm, à 310°, avec une quantité trois fois plus faible de carbure que dans les expériences décrites dans le tableau ci-dessus, on trouve un rapport R_1 de l'ordre de 25.

Dans le cas du diméthyl-1-3-cyclopentane. — L'effet de la température d'équilibre sur la composition du catalysat est beaucoup plus important que dans le cas du méthylcyclopentane, tandis que l'effet de pression est du même ordre d'importance.

Les valeurs du rapport méthyl-2-hexane sur méthyl-3-hexane ($R_2 = \alpha/\beta$) et du rapport diméthyl-2-4-pentane sur méthyl-2-hexane ($R_1 = \gamma/\alpha$) en fonction de la température d'équilibre sont indiquées dans le tableau V.

Les expériences sont réalisées sous une pression initiale d'hydrogène de 30 atm.

Tableau V

T	R_1	R_2
290°	5,4	1,05
307°	4,6	0,95
335°	2,6	0,95
345°	1,8	1

On constate :

1) Que le rapport des vitesses de coupures de deux liaisons de même nature (tertiaires-secondaires) est pratiquement indépendant de la température d'équilibre.

2) Qu'au contraire, les rapports des vitesses de coupures de deux liaisons de natures différentes varient considérablement avec la température d'équilibre.

Les liaisons tertiaires-secondaires sont plus hydrogénolysées à haute température qu'à basse température.

Cet effet est encore plus marqué que dans le cas du méthylcyclopentane.

Remarquons que ceci explique les résultats en apparence contradictoires de Kazanskii qui obtenait à 320°, 56 p. 100 de méthylhexanes à partir du diméthyl-1-3-cyclopentane ([30b]) et à 280°, 28 p. 100 seulement dans les réactions secondaires de l'hydrogénolyse du norbornylane ([32]).

Un effet de la pression initiale d'hydrogène a été constaté dans l'hydrogénolyse du diméthyl-1-3 cyclopentane, comme dans l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane.

Il ne semble appréciable qu'aux hautes températures et est bien moins important que l'effet de température.

Le tableau VI montre qu'une augmentation de la pression initiale d'hydrogène diminue le pourcentage des produits de coupures des liaisons tertiaires-secondaires dans les produits de l'hydrogénolyse.

Tableau VI

T	Pi	R_1	R_2
345°	30	1,8	1
345°	60	3,4	1,15
305°	30	4,6	0,95
310°	60	4,7	1,1

([32]) B. A. Kazanskii, A. V. Koperina et M. I. Batuev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1948, **62**, 337-340 ; *Chem. Abstr.*, 1949, **43**, 2191.

Il semble qu'intervienne aussi un très faible effet de la pression d'hydrogène sur le rapport des vitesses de coupures des deux liaisons tertiaires-secondaires α et β.

Cet effet est à rapprocher de celui qui avait été observé sur le rapport des vitesses de coupures des deux liaisons C-C bisecondaires β et γ du méthylcyclopentane.

B) **Catalyseurs à moins de 1 p. 100 de platine.** — Les catalyseurs à faible concentration de platine ont des propriétés nettement différentes des catalyseurs à forte concentration de platine.

La première différence réside dans l'absence de l'effet de température dans l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane.

Le tableau VII donne les rapports méthyl-3-pentane sur *n*-hexane à 310° et 345° pour plusieurs catalyseurs à divers pourcentages de platine sur le support.

Tableau VII

o/o Pt / T	1 p. 100	0,6 p. 100	0,37 p. 100
315°	1,72	0,95	0,75
345°	1,75	0,98	0,80

Ceci pourrait expliquer les résultats de Kazanskii qui, sur platine charbon à 10 p. 100 de platine, n'observe pas de variation de composition du catalysat avec la température ([30a]).

La deuxième différence est l'inversion de l'effet de la pression initiale d'hydrogène.

Une augmentation de la pression initiale d'hydrogène entraîne une augmentation du pourcentage des produits de coupures des liaisons C-C tertiaires-secondaires, comme le montre le tableau VIII donnant les valeurs du rapport méthyl-3-pentane sur *n*-hexane à 345° sous 30 et 60 atm de pression initiale d'hydrogène, sur divers catalyseurs à faibles concentrations de platine.

Tableau VIII

o/o Pt / Pi	1 p. 100	0,6 p. 100	0,37 p. 100
30	1,75	0,98	0,80
50	—	0,62	—
60	0,72	—	0,60

Il est à remarquer que sous 60 atm de pression initiale d'hydrogène comme sous 30 atm, le rapport R_1 tend vers une limite pour les très faibles concentrations de platine sur le support.

En conclusion de ce chapitre, nous devons souligner que les catalyseurs à forte concentration de platine et les catalyseurs à faibles concentrations de platine ont des propriétés complexes extrêmement différentes, dans l'hydrogénolyse des cycles pentaniques.

Une théorie de ces catalyseurs, comme une théorie de l'hydrogénolyse, devront tenir compte de ces propriétés, dont une tentative d'interprétation sera donnée dans la quatrième partie.

Dans cette première partie, nous avons montré que, dans l'hydrogénolyse des cycles pentaniques, la composition du catalysat variait considérablement avec les conditions expérimentales, fait qui n'avait jamais été observé et dont aucune des théories antérieures de l'hydrogénolyse ne tenait compte.

La possibilité d'orienter la réaction dans un sens déterminé, et en particulier d'hydrogénolyser sélectivement les liaisons C-C bisecondaires des cycles pentaniques en opérant sous forte pression d'hydrogène et sur un catalyseur à fort pourcentage de platine, pourrait être utilisée dans des méthodes d'analyse structurale d'hydrocarbures.

Mais pour préciser les limites de telles méthodes, il est indispensable d'étudier l'hydrogénolyse de carbures plus complexes et notamment l'hydrogénolyse de carbures cyclopentaniques possédant au moins trois substituants sur le cycle.

Les synthèses de tels carbures font l'objet de la deuxième partie de notre travail.

DEUXIÈME PARTIE

Synthèse de carbures cyclopentaniques polyméthylés.

Choix des carbures synthétisés. — Les synthèses des carbures triméthyl et tétraméthyl-cyclopentaniques géminés nous sont apparues les plus intéressantes pour les raisons suivantes :

1) Le nombre des isomères cis-trans est limité et les problèmes de séparation et d'analyse s'en trouvent simplifiés.

2) Nous nous attendions à obtenir ces carbures dans l'hydrogénolysat des carbures bicyclo-2-2-1-heptaniques.

3) Du point de vue de leur hydrogénolyse proprement dite, ces corps présentent l'avantage de subir moins d'épimérisations (réactions qui sont observées dans le cas des triméthylcyclopentanes [33]) et de permettre de vérifier la stabilité à l'hydrogénolyse des liaisons C — C contenant un carbone quaternaire ([30 b]).

Méthodes de synthèses. — Notre but étant l'étude de l'hydrogénolyse, nous n'avons retenu, parmi les méthodes connues de synthèses des cycles pentaniques et des carbones quaternaires que celles qui nous semblaient permettre la synthèse des carbures à l'échelle préparative, à savoir :

— la préparation des cyclopentanones à partir des cyclohexanols substitués par l'intermédiaire des acides adipiques ;

— la création d'un gemdiméthyle en α du groupe carbonyle par la méthode de méthylation de Conia par le tertioamylate de sodium ([34]).

Ces deux méthodes conduisent en général, l'une à un mélange de deux cétones isomères, l'autre à un mélange complexe de cétones polyméthylées ; les problèmes de leurs séparations ont été résolus, grâce à la formation sélective de dérivés bisulfitique et hydroxyméthylénique ([35]).

Préparation des carbures. — A partir des cétones obtenues pures, on peut préparer les carbures par une méthode de réduction classique (réduction de Wolff-Kishner ou addition du réactif de Grignard et déshydratation puis réduction de l'alcool tertiaire en carbure saturé).

Les isomères cis et trans ont été séparés par distillation dans le cas où les deux méthyles sont en position 1-2. Quand ils sont en position 1-3, les propriétés physiques des deux isomères sont très voisines et nous n'avons pas cherché à effectuer leur séparation.

Les caractéristiques des corps purs et divers problèmes de synthèses organiques sont décrits par ailleurs ainsi que sont discutées les configurations des isomères ayant deux méthyles en position 1-2 ([36]).

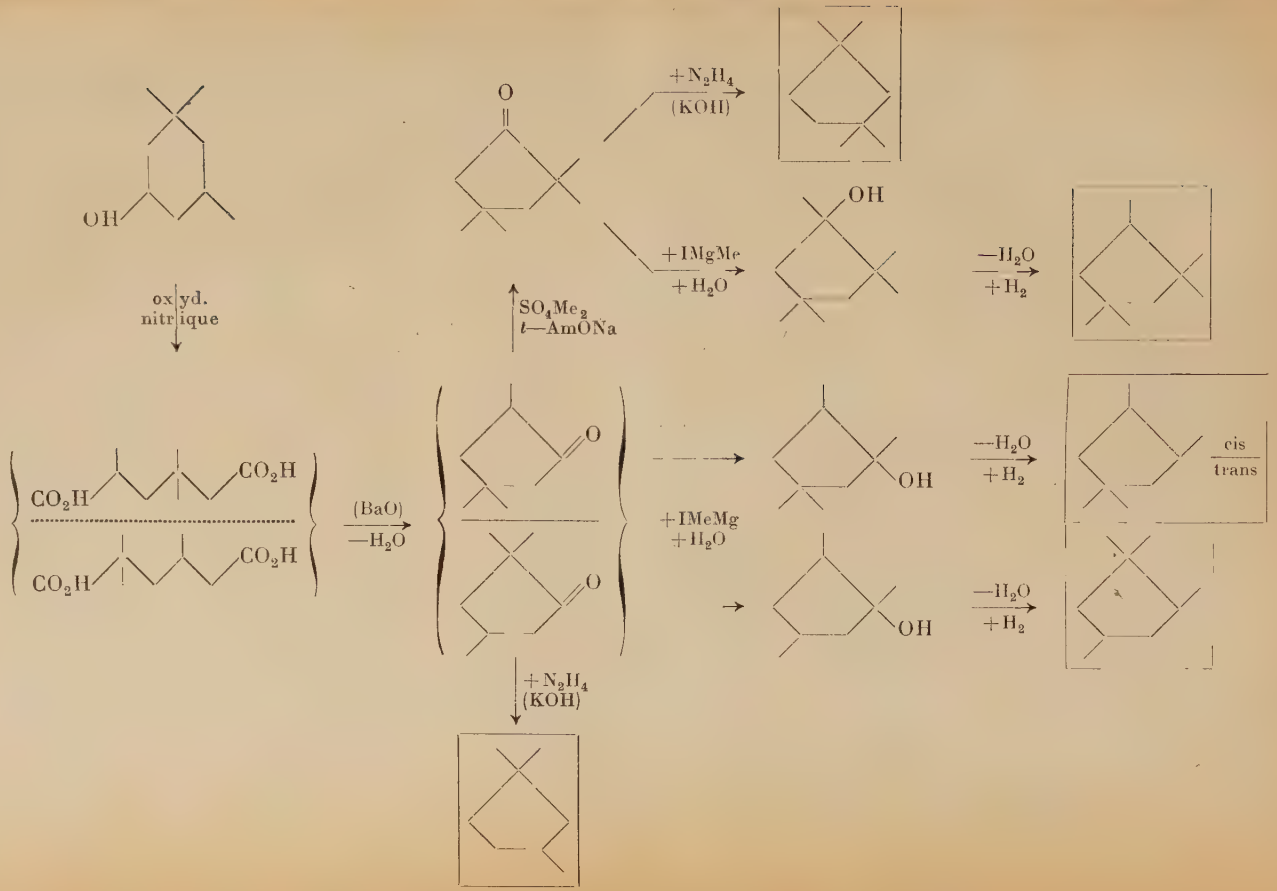
Le schéma ci-contre résume les préparations effectuées.

([33]) B. A. Kazanskii, A. V. Koperina et M. I. Batuev, *Ibidem*, 1948, 503-510 ; *Chem. Abstr.*, 1949, **43**, 1332.

([34]) J. M. Conia, *Ann. Chim.*, 1953, **8**, 725.

([35]) F. G. Gault, J. E. Germain et J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 1064.

([36]) F. G. Gault et J. E. Germain, *Bull. Soc. Chim.*, 1959 (Mémorial Dupont) *sous presse*.



Les corps encadrés sont les carbures préparés pour l'hydrogénolyse.

TROISIÈME PARTIE

Hydrogénolyse de carbures cyclopentaniques polyméthylés.

Dans cette partie, nous avons cherché à appliquer les résultats obtenus dans le cas de carbures simples à des carbures plus complexes.

Les premières tentatives d'hydrogénolyse de carbures plus compliqués sont encourageantes : les résultats des hydrogénolyses de l'indane ([37]), du norbornylane ([32]), des cyclopentylcyclohexylalcanes ([38]) et du spirononane ([39]) sont tout à fait conformes à ce que laissaient prévoir les hydrogénolyses des méthyl- et diméthylcyclopentanes.

A un second stade de la généralisation, il est nécessaire d'étudier ce qui se passe quand on augmente le nombre des substituants sur le cycle.

Dans une étude sur l'hydrogénolyse des triméthyl-1-2-3-cyclopentanes stéréoisomères sur platine-charbon, Kazanskii observa, à côté d'une très faible hydrogénolyse, une isomérisation en les stéréoisomères les plus stables (1-2-3 trans-cis, 1-2-3 cis-trans) ([33]).

A notre connaissance, c'est le seul travail publié jusqu'ici sur l'hydrogénolyse de carbures cyclopentaniques ayant au moins trois substituants sur le cycle.

Nous avons, pour notre part, étudié l'hydrogénolyse des triméthyl-1-1-3-cyclopentane, tétraméthyl-1-1-2-4- et 1-1-3-4-cyclopentanes.

Les résultats obtenus nous ont permis d'expliquer au moins partiellement les phénomènes très complexes que nous avions observés dans une étude sur l'hydrogénolyse des carbures dihydroterpéniques qui a été à l'origine de notre travail ([40]).

I. — HYDROGÉNOLYSE ET RÉACTIONS DE CONTACT DES CARBURES CYCLOPENTANIQUES POLYMÉTHYLÉS

Dans les conditions expérimentales, où s'effectue l'hydrogénolyse — 300°-350°, 1 à 50 atm d'hydrogène — la littérature ne signale que des modifications faibles des hydrocarbures dues à la catalyse acide :

([37]) M. B. Turova-Poliak, *J. Obs. Khim.*, 1936, **6**, 947.

([38]) J. I. Denissenko, *Ber.*, 1936, **69 B**, 1353-1356 ; *Ibidem*, 1936, **69 B**, 1668-1670 ; *Izvest. Akad. Nauk SSSR*, 1938, 1015-1031 ; *Chem. Abstr.*, 1939, **33**, 7280 ; *Ibidem*, 1944, 337-340 ; *Chem. Abstr.*, 1946, **40**, 2801 ; *J. obs. Khim.*, 1948, **18**, 216-218 ; *Chem. Abstr.*, 1948, **42**, 7255.

([39]) N. Zelinskii et V. N. Elaghina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1946, **52**, 227-229 ; *Chem. Abstr.*, 1947, **41**, 3769.

([40]) J. E. Germain et F. G. Gault, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 792.

Ainsi le cétane (hexadécane) ne subit de craquage sur catalyseur acide qu'à partir de 400° ([41]) ([42]). Nous ne prévoyions donc que des réactions catalysées par les métaux conducteurs, telles que déhydrocyclisation, hydrogénolyse, et la réaction d'épimérisation observée par Kazanskii dans l'hydrogénolyse du triméthyl-1-2-3-cyclopentane.

En fait, les polyméthylcyclopentanes, comme il ressort de nos recherches, subissent sur des catalyseurs de type acide, dès 300°-350°, des transformations complexes, dont l'isomérisation cis-trans observée par Kazanskii n'est qu'un exemple.

Analyse des produits. — 1) Sur platine alumine à 350°, le tétraméthyl-1-1-2-4-cyclopentane donne essentiellement des octanes et, parmi ceux-ci, une fraction importante de naphtènes.

Il se produit donc une réaction de déméthylation qui précède l'hydrogénolyse proprement dite ; dans les conditions expérimentales choisies (50 atm, 10 p. 100 de platine sur alumine), l'hydrogénolyse du carbure initial ne peut d'ailleurs se produire, puisque ce carbure ne possède que des liaisons C-C tertiaires-secondaires.

2) Dans les queues de distillation des produits d'hydrogénolyse du triméthyl-1-1-3-cyclopentane, on peut noter la présence des isomères trans-cis des triméthyl-1-2-3- et 1-2-4-cyclopentanes.

— Dans l'hydrogénolyse du tétraméthyl-1-1-2-4-cyclopentane, on note une fraction importante de ces isomères, et l'absence du triméthyl-1-1-2-cyclopentane.

— Enfin, dans l'hydrogénolyse des tétraméthyl-1-1-3-4-cyclopentanes, il se forme les mêmes isomères des triméthyl-1-2-3- et 1-2-4-cyclopentanes que dans les cas précédents.

On doit donc admettre la migration des groupes méthyles sur le noyau cyclopentanique.

3) Les carbures aliphatiques, obtenus dans l'hydrogénolyse du tétraméthyl-1-1-2-4-cyclopentane, se divisent en deux fractions principales : l'une passant de 108° à 110°, l'autre de 117° à 119° ; la deuxième fraction ne peut contenir que des méthylheptanes et l'éthyl-3-hexane, ce qui est confirmé par l'indice de réfraction inférieur à 1.40..

Cette même fraction de carbures aliphatiques a été également obtenue en quantité moins importante dans les hydrogénolyses du tétraméthyl-1-1-3-4-cyclopentane et du triméthyl-1-1-3-cylopentane.

Ces aliphatiques 117°-119° ne peuvent provenir que du propylcyclopentane ou du méthyl-1-éthyl-3-cyclopentane.

([41]) H. Gault et F. Hessel, *Ann. Chim.*, 1924, **2** [10], 209-268 ; *C. R. Acad. Sci.*, 1924, **178**, 1562.

([42]) H. Gault et Szayna, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, 1131.

Nous avons vérifié que le *n*-propylcyclopentane donne bien à l'hydrogénolyse ces mêmes carbures aliphatiques qui ont été identifiés par leurs propriétés physiques et par chromatographie en phase vapeur avec la fraction 117°-119°.

Le *n*-propylcyclopentane lui-même n'a pu être décelé, car il est inséparable, par distillation et chromatographie en phase vapeur, des tétraméthyl-1-1-2-4- et 1-1-3-4-cis-cyclopentanes.

Il en résulte que les carbures cyclopentaniques subissent non seulement des déméthylations et des migrations de méthyles, mais aussi toutes les isomérisations possibles de cyclopentaniques en cyclopentaniques.

4) De plus, nous avons observé la formation de carbures aromatiques en quantités relativement importantes (3 p. 100) dans l'hydrogénolyse du tétraméthyl-1-1-3-4-cyclopentane, beaucoup plus faibles dans l'hydrogénolyse du tétraméthyl-1-1-2-4-cyclopentane.

La présence d'aromatiques dans le catalysat prouve qu'il se forme également des carbures cyclohexaniques par isomérisation des cyclopentaniques.

Les carbures cyclopentaniques en C9, sur platine-alumine, à 330°-350°, 30 50 atm, subissent donc des isomérisations et des déméthylations ; les hydrogénolyses dans ces conditions portent essentiellement sur les carbures les moins encombrés.

Le triméthyl-1-1-3-cyclopentane subit des isomérisations plus faibles, des déméthylations presque insignifiantes ; il semblerait d'autre part, que l'on obtienne des quantités très faibles de carbures en C 9, donc de produits d'alcoylation.

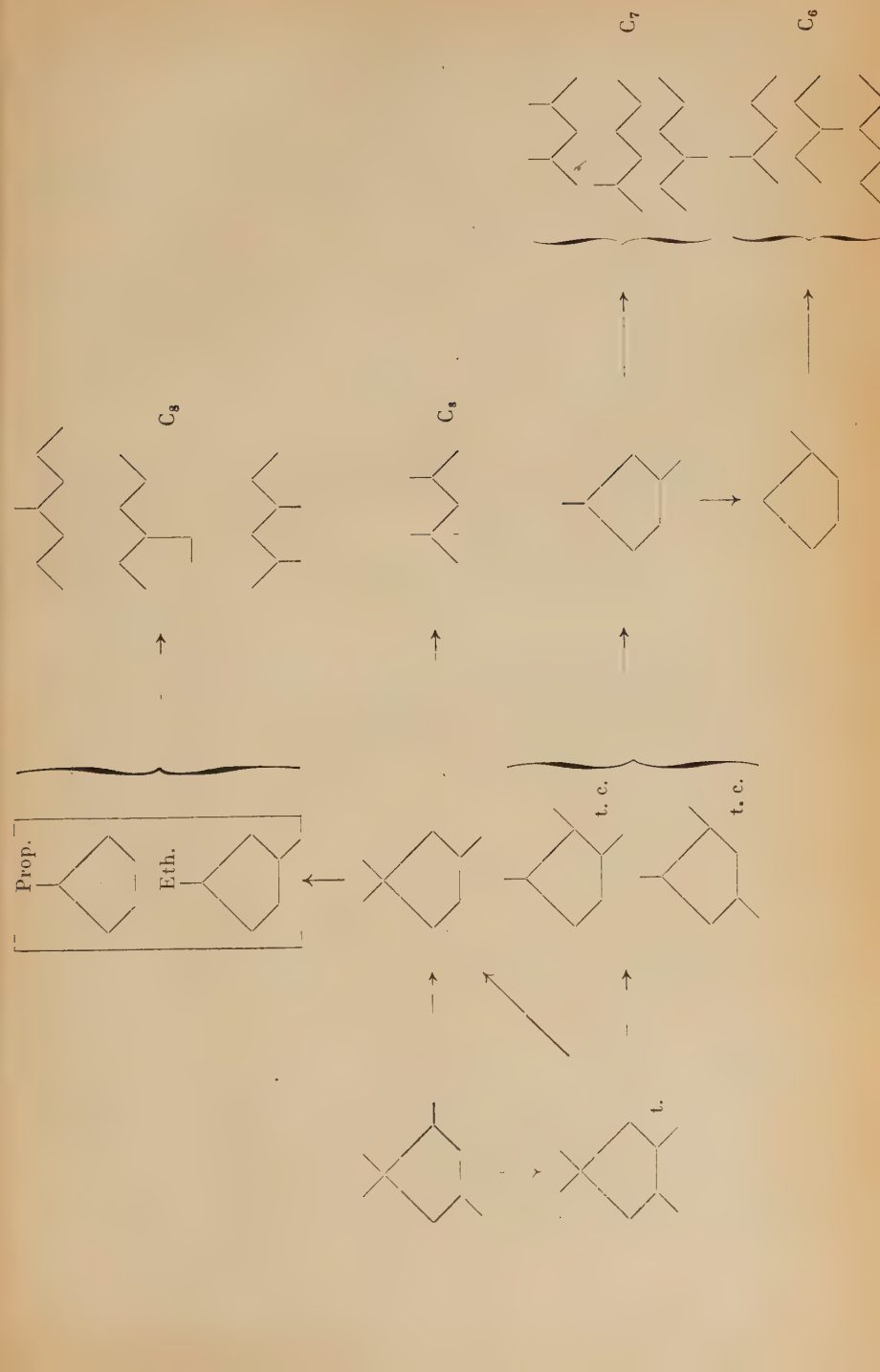
Mécanisme des réactions d'isomérisation et de déméthylation. — 1) Nous avons réalisé systématiquement les mêmes expériences dans les mêmes conditions expérimentales sur platine-alumine et sur alumine seule.

Dans tous les cas (tétraméthyl- et triméthylcyclopentanes), nous avons obtenu les mêmes réactions d'isomérisation et de déméthylation des carbures cyclopentaniques, mais pas de réactions d'hydrogénolyse sur alumine.

Les réactions d'isomérisation et de déméthylation se produiraient donc sur le catalyseur alumine.

Toutefois, dans tous les cas, ces réactions sont plus importantes sur platine-alumine que sur alumine seule. Ceci est particulièrement remarquable dans le cas du triméthyl-1-1-3-cyclopentane, où nous avons effectué les réactions sur des catalyseurs à 10 p. 100 de platine, 0,6 p. 100 de platine et sur alumine pure.

Il semble donc que le platine sur l'alumine joue le rôle de promoteur dans les réactions envisagées. Ce résultat est pratiquement et théori-


C7
C8
C8
C8
t. c.
t. c.
Prop.
Eth.
t.

quement très important ; il avait été observé avec les mêmes catalyseurs, mais sur d'autres réactions intervenant dans l'hydroforming par Ciapetta ([43]).

Des essais identiques faits sur silice kieselguhr donnent des résultats à peu près équivalents.

2) Ces réactions de déméthylation et d'isomérisation se produisent à des *températures* relativement basses qui diminuent quand augmente le poids moléculaire du carbure traité.

Sur platine-alumine à 10 p. 100, à 320°, les tétraméthylcyclopentanes ne subissent pas de modification, alors que les pentaméthylcyclopentanes subissent des déméthylations et des isomérisations (environ 20 p. 100). A 350°, le triméthylcyclopentane subit des isomérisations inférieures à 10 p. 100, alors que le tétraméthyl-1-1-2-4-cyclopentane subit 70 p. 100 de transformation et le tétraméthyl-1-1-3-4-cyclopentane, 45 p. 100.

Sur alumine pure, à 320°, seuls les pentaméthylcyclopentanes subissent des modifications sensibles ; les tri- et tétraméthylcyclopentanes ne subissent pas de transformations.

A 350°, le triméthylcyclopentane subit moins de 5 p. 100 de transformation, le tétraméthyl-1-1-3-4-cyclopentane, 20 p. 100 de transformation, le tétraméthyl-1-1-2-4 cyclopentane, 40 p. 100 de transformation.

Dans les conditions où le triméthylcyclopentane s'isomérise, l'isooctane, pourtant thermodynamiquement instable, ne donne pratiquement pas de produits isomérisés.

Les réactions envisagées dans ce domaine de température sont donc particulières aux carbures cyclopentaniques.

3) Un autre fait remarquable est la répartition statistique des carbures cyclopentaniques dans les réactions envisagées :

— Les carbures en C_8 donnent essentiellement des carbures en C_8 et peut-être des carbures en C_9.

— Les carbures en C_9 donnent essentiellement des carbures en C_8 et en C_9.

— Les carbures en C_{10} donnent des carbures en C_8 et C_9.

— Les carbures en C_8 donnent extrêmement peu de produits déméthylés.

— Les carbures en C_7 ne subissent pas de déméthylation sensible sur alumine.

Le maximum de répartition des carbures cyclopentaniques dans les réactions de catalyse acide est donc situé vers les carbures en C_8 et C_9, c'est-à-dire le cycle pentanique plus 3 ou 4 carbones.

([43]) F. G. Ciapetta, *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45**, 159.

Ceci est à rapprocher des résultats du craquage catalytique des aliphatiques qui montrent que le maximum de répartition des produits de la réaction est situé vers les carbures en C_3 et C_4 ([44]).

4) Il serait intéressant de comparer la composition du catalysat et la composition théorique thermodynamique à l'équilibre. Les propriétés thermodynamiques des carbures cyclopentaniques en C_8 et C_9 n'étant pas connues, nous sommes donc obligés de procéder par extrapolation à partir des données thermodynamiques des carbures cyclopentaniques en C_7. Un calcul à partir de ces données montre qu'à 327° C le carbure diméthyl-1-2 cis-cyclopentane est en faible en quantité (6 p. 100) ; il est beaucoup moins stable que les autres isomères.

Cette anomalie thermodynamique chez le diméthyl-1-2-cis-cyclopentane est à rapprocher des anomalies des propriétés physiques chez les carbures possédant un groupe de deux substituants 1-2-cis sur le cycle.

Mais les anomalies des propriétés physiques étant valables aussi bien pour les carbures cyclopentaniques en C_8 et C_9 que pour les diméthylcyclopentanes, il est légitime d'étendre aux tri- et tétraméthylcyclopentanes les données thermodynamiques relatives aux diméthylcyclopentanes (*).

Il découle de ces considérations que les carbures suivants : triméthyl-1-1-2, 1 2-3-cis cis, 1-2-3-cis-trans, tétraméthyl-1-1-2-4- et 1-1-3-4-cis-cyclopentanes, seront moins stables que leurs isomères.

Or on constate :

a) une absence dans tous les cas du triméthyl-1-1-2-cyclopentane ;

b) une diminution de la quantité de tétraméthyl-1-1-3-4-cis-cyclopentane dans les produits d'hydrogénolyse du mélange de tétraméthyl-1-1-3-4-cis et trans-cyclopentanes ;

c) dans les mêmes conditions expérimentales, le tétraméthylcyclopentane-1-1-2-4 subit des transformations plus importantes que le tétraméthyl-1-1-3-4-trans cyclopentane ;

d) les trois isomères du triméthyl-1-2-3-cyclopentane donnent, après passage sur platine-charbon à pression ordinaire, le même mélange d'isomères trans-cis (75 p. 100) et cis-trans (25 p. 100) ([17]) ;

e) aux températures où nous opérons, l'équilibre cyclohexaniques-cyclopentaniques est déplacé vers les cyclopentaniques ce qui expliquerait la relativement faible quantité de cyclohexaniques formés dans la réaction.

La composition du catalysat au cours de la réaction semble donc tendre vers l'équilibre thermodynamique à la température de la réaction.

([44]) BROOKS, *Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, N. Y., 1954, **2**, 150.

(*) On pourrait interpréter de telles anomalies des propriétés thermodynamiques par une interaction entre les groupes méthyles qui devient très faible pour les isomères 1-1, 1-2 trans, 1-3-cis ou trans.

Ceci est confirmé par le fait que la composition des produits d'isomérisation des différents carbures (triméthyl- et tétraméthylcyclopentanes) est presque identique.

— En résumé, nous devons souligner qu'à partir des carbures en C_8, les réactions d'isomérisation et de déméthylation conduisent à des mélanges d'isomères cyclopentaniques en C_8 et C_9.

Ces réactions sont dues au support du catalyseur.

Elles masquent les réactions d'hydrogénolyse proprement dites ; il n'est donc pas possible d'appliquer les lois de l'hydrogénolyse mises en évidence dans le cas de carbures simples, à des carbures cyclopentaniques ayant plus de deux substituants sur le cycle.

II. — HYDROGÉNOLYSE DANS LA SÉRIE BICYCLO-2-2-1-HEPTANIQUE

(Camphane et Isocamphane).

Cette étude doit nous permettre de contrôler la validité des résultats obtenus et d'étudier l'hydrogénolyse des liaisons C-C secondaires-tertiaires endométhyléniques. Les comparaisons avec l'hydrogénolyse de l'isocamphane sur nickel-kieselguhr ([40]) nous permettront de plus de préciser le rôle du métal dans les catalyseurs bifonctionnels.

1) **Conditions d'hydrogénolyse.** — Sur platine comme sur nickel, la température où s'amorce l'hydrogénolyse, T_1 augmente avec la pression initiale d'hydrogène et diminue avec la pression de carbure. Elle est plus élevée sur platine-alumine que sur nickel-kieselguhr.

Tableau IX

Pi	T_1
Isocamphane sur nickel	
100	280
50	230
30	215
Camphane sur nickel	
78	265
50	255

Mais, alors que sur nickel-kieselguhr, l'empoisonnement intervient peu et le rendement de la réaction dépend essentiellement de la pression d'hydrogène, sur platine-alumine, le rendement de la réaction est limité par l'empoisonnement du catalyseur.

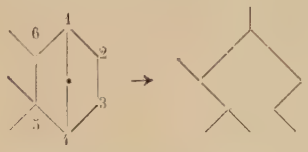
Sur nickel, le nombre de cycles N ouverts par mole est pratiquement indépendant de l'activité du catalyseur ([10]). Sa valeur moyenne en fonction de la pression initiale est portée dans le tableau X.

Sur platine, N dépend de l'histoire antérieure du catalyseur.

Tableau X

	Valeurs de N	
Pi	Isocamphane	Camphane
30	0,75	—
50	1,20	1,15
78	—	1,60
100	1,68	—

2) **Ouverture des liaisons non endométhyléniques.** — La réaction primaire d'hydrogénolyse est l'ouverture de la liaison C-C bisecondaire 2,3. Il ressortait de notre étude sur l'hydrogénolyse de l'iso-



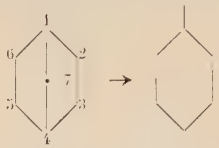
camphane ([10]) que, alors que sur platine à 290°-300° on obtient essentiellement des carbures cyclopentaniques en C_{10}, sur nickel, dans les mêmes conditions, on obtient des carbures cyclopentaniques de moindres poids moléculaires (essentiellement en C_8 et C_9) et des aliphatiques, et ce, d'autant plus que la pression d'hydrogène est plus élevée. Ces résultats ont été confirmés dans le cas du camphane.

La formation des aliphatiques ($N > 1$) sur nickel-kieselguhr doit être expliquée par la faible vitesse d'empoisonnement du nickel ; la différence de composition du catalysat, sur platine et sur nickel, par les températures différentes où interviennent les réactions de déméthylation ou d'isomérisation sur nickel kieselguhr et sur platine-alumine. En effet, à 320° sur platine nous avons obtenu 20 p. 100 de carbures cyclopentaniques en C_9 et C_8 ; à 350°, il ne reste plus de carbures monocycliques en C_{10}. D'autre part sur nickel-kieselguhr, à 210°-220°,

Ipatieff a obtenu un catalysat formé essentiellement de carbures en C_{10} ([45]).

Nous avons vérifié que la différence d'action des deux catalyseurs n'est pas due à la différence de support (kieselguhr et alumine), qui, seuls, opèrent de la même façon, mais à un effet promoteur du nickel plus grand que celui du platine à une même température.

3) **Rupture des liaisons endométhyléniques.** — A côté de la réaction principale, les liaisons endométhyléniques 1-7 et 4-7 peuvent être également hydrogénolysées pour donner des carbures cyclohexa-



niques. Kazanskii avait constaté l'ouverture de ces liaisons 1-7 et 4-7 dans l'hydrogénolyse du norbornylane ([32]). La liaison 1-7 serait donc beaucoup plus fragile que la liaison 1-6 qui est stable à l'hydrogénolyse.

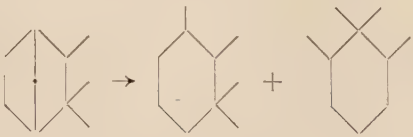
Il nous a semblé intéressant de vérifier ce fait dans le cas de l'isocamphane en étudiant les carbures aromatiques et cyclohexaniques formés. Ces derniers sont déshydrogénés sur platine à 350° et les carbures aromatiques séparés par chromatographie.

Les mélanges de carbures aromatiques, formés directement au cours de l'hydrogénolyse et au cours des déshydrogénations successives ont des spectres d'absorption dans l'ultra-violet très voisins (maxima identiques, ε très voisins), donc *ne doivent pas différer fondamentalement dans leurs compositions.*

Le tableau XI donne l'analyse, par chromatographie de gaz, du mélange des carbures aromatiques obtenus.

L'interprétation est rendue difficile par les nombreuses réactions qui peuvent intervenir au cours de l'hydrogénolyse de l'isocamphane ou de la déshydrogénation du catalysat.

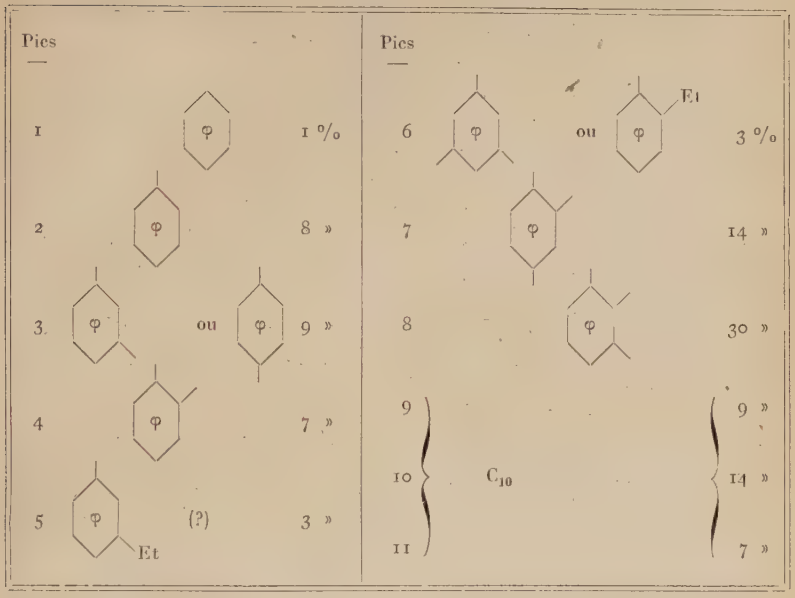
La principale de ces réactions est bien la rupture des liaisons endométhyléniques, qui donne des carbures tétraméthyl-cyclohexaniques possédant un gemdiméthyle sur le cycle :



Mais la déshydrogénation de tels carbures n'a jamais été étudiée.

([45]) V. Ipatieff, H. Pines et M. Savoy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1948.

TABLEAU XI



Par analogie avec les résultats de la littérature ([16]), cette déshydrogénation ne doit intervenir qu'à haute température et donner lieu soit à une élimination de méthane, soit à une migration de méthyle.

On constate en effet que :

— La déshydrogénation du catalysat n'est complètement effectuée qu'à 350° ; à 300°, le quart seulement des cyclohexaniques du catalysat est déhydrogéné provenant de réactions secondaires ;

— les aromatiques obtenus dans la déshydrogénation sont constitués surtout par trois carbures en C_{10} (respectivement 9, 14 et 7 p. 100) et 30 p. 100 de triméthyl-1-2-3-benzène, qui est de loin le constituant essentiel du mélange.

Mais de nombreuses réactions secondaires peuvent intervenir au cours de l'hydrogénolyse ou de la déshydrogénation.

a) Les carbures cyclopentaniques peuvent être isomérisés au cours de l'hydrogénolyse. Ceci est prouvé par l'obtention d'aromatiques dans l'hydrogénolyse des tétraméthyl cyclopentanes et d'autres carbures.

([16]) H. PINES, E. F. JENKINS et V. IPATIEFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 6226.

La proportion des carbures cyclohexaniques gemdiméthylés étant faible dans le mélange en équilibre thermodynamique (pour les C_8, 6 p. 100), on obtiendra par ces isomérisations des carbures non géminés qu'il sera relativement facile de déshydrogéner.

b) Dans les réactions d'hydrogénolyse des carbures polyméthylcyclopentaniques, on obtient des carbures aliphatiques avec des chaînes d'au moins six carbones non géminés qui peuvent être déhydrocyclisés en aromatiques dans des conditions analogues à la déshydrogénation des cyclohexaniques non géminés.

c) Les comportements des carbures cyclohexaniques tétraméthylés et des aromatiques en C_9 et C_{10}, dans les conditions où sont effectuées les hydrogénolyses et les déshydrogénations, n'ont pas été étudiées.

Mais il est fort possible que des déméthylations et des isomérisations interviennent comme dans le cas des polyméthylcyclopentanes.

En effet, nous obtenons environ 25 p. 100 de benzène, toluène et xylènes qui ne peuvent provenir que de telles réactions de déméthylation.

Sur nickel-kieselguhr, où de telles réactions doivent être plus importantes, on observe en effet que les aromatiques formés directement dans l'hydrogénolyse sont composés essentiellement de toluène et de xylènes, et la déshydrogénation du catalysat est réalisée à près de 80 p. 100 par déshydrogénation à 300° sur platine-alumine.

d) Enfin, dans certaines expériences de très longue durée sur platine, on obtient des quantités notables (jusqu'à 20 p. 100) de paracymène, corps qui se forme également par craquage thermique de l'isocamphane.

Il est donc difficile de déduire de la composition des aromatiques la composition des cyclohexaniques formés par hydrogénolyse.

III. — INTERPRÉTATIONS

Les résultats présentés dans les deux précédents chapitres peuvent être résumés ainsi :

a) Les carbures cyclopentaniques ayant plus de deux substituants sur le cycle subissent sur platine-alumine et sur alumine seule, à 310°-350°, des réactions d'isomérisation et de déméthylation, qui conduisent à des carbures cyclopentaniques en C_8 et C_9.

Dans les mêmes conditions, les méthyl- et diméthylcyclopentanes et les aliphatiques ne subissent pratiquement pas de modifications.

b) Ces réactions se produisent sur alumine seule, mais sont beaucoup plus importantes sur platine-alumine et surtout sur nickel-kieselguhr.

Deux problèmes d'interprétation nous sont ainsi posés :

a) Pourquoi les polyméthylcyclopentanes subissent-ils des isomérisations et des déméthylations plus importantes :

i) que les aliphatiques de même poids moléculaire,

ii) que les cyclopentaniques de plus bas poids moléculaire?

b) Dans les réactions sur platine-alumine et sur nickel-kieselguhr, quel est le rôle du métal et quel est le rôle du support? Comment peut-on imaginer le mécanisme de ces réactions?

A) En ce qui concerne le premier point, nous devons d'abord remarquer que des études sur des catalyseurs de même type que ceux que nous utilisons (Pt, Pd, Ru et Rh sur alumine), sous 20 atm de pression initiale d'hydrogène, mais à des températures beaucoup plus élevées (450° au lieu de 350° dans nos expériences), ont été effectuées par Shuikin sur le méthyl- et l'éthylcyclopentanes ([47]) ([48]).

Ces carbures subissent des réactions d'isomérisation et de déméthylation analogues à celles que subissent les tri-, tétra- et pentaméthylcyclopentanes à 300°-350°, et d'autant plus importantes que le carbure a un poids moléculaire plus élevé. Les aliphatiques obtenus par hydrogénolyse des carbures cyclopentaniques sont peu dégradés.

Ce que nous avons observé peut donc être généralisé. Les carbures cyclopentaniques méthylés subissent *tous* des réactions de déméthylation et d'isomérisation, d'autant plus importantes que le nombre de substituants sur le cycle est plus grand et que le poids moléculaire est plus élevé, à des températures de 150°-200° plus basses que les aliphatiques de même poids moléculaire.

Aucune des explications, que l'on pourrait avancer de la différence de réactivité entre les carbures cyclopentaniques et les carbures aliphatiques, ne nous semble entièrement satisfaisante, qu'elle soit basée sur une différence de structure électronique de ces carbures, ou sur une différence de mécanisme réactionnel. Les données théoriques et expérimentales que nous possédons sur ces deux facteurs sont par trop insuffisantes.

B) Le mécanisme des réactions de platforming et de reforming est en effet très controversé, surtout en ce qui concerne le rôle joué par le métal sur le catalyseur.

Trois points de vue peuvent être émis :

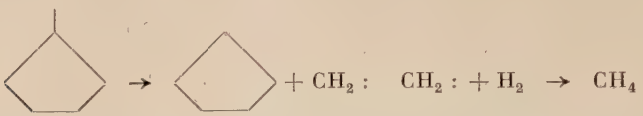
1) Shuikin ne semble faire intervenir que le catalyseur métal pour

---

([47]) N. Shuikin, N. Berdnikova et S. Novikov, *Izvest. Akad. Nauk SSSR*, 1953, 2, 269 ; *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1953, **89**, 1029.

([48]) N. Shuikin, Kh. Minachev, E. Tupulova et Y. Egorov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1954, **95**, 1211 ; 1954, **99**, 777.

interpréter ses expériences. Le mécanisme qu'il propose pour la déméthylation fait intervenir un radical CH_2 ([49]) :



Remarquons toutefois que si la réaction se produit suivant un tel mécanisme radicalaire, on devrait pouvoir déceler dans les gaz des quantités appréciables de C_2H_6 ou de C_2H_4. Or, à la fin de la réaction, les gaz ne contiennent que du méthane et de l'hydrogène.

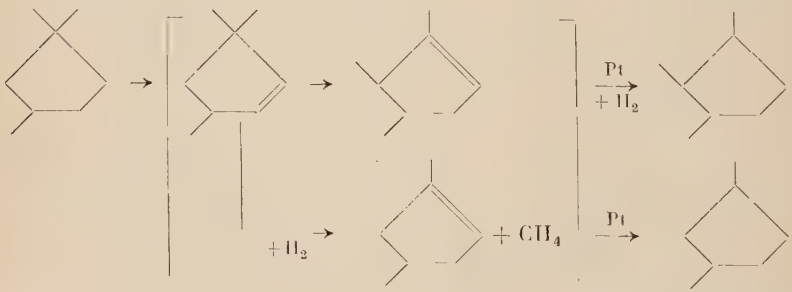
De plus si le métal seul intervient, on ne peut expliquer les différences observées entre Pt-SiO_2 et Pt-Al_2O_3 par Shuikin dans l'isomérisation de l'éthylcyclopentane ([48]) et le fait que les réactions se produisent, bien que plus faiblement, sur le support seul.

2) Mills pense que la réaction d'isomérisation se fait en trois étapes ([50]) :

i) déshydrogénation en éthylénique sur platine,
ii) isomérisation de l'éthylénique sur le support acide,
iii) hydrogénation de l'éthylénique sur le platine.

On pourrait supposer que les deux sortes de centres actifs du métal et du support acide coopèrent par leur interface, mais une telle hypothèse n'est pas indispensable ; certaines réactions de reforming se produisent en effet aussi bien sur les mélanges de catalyseurs que sur les catalyseurs d'imprégnation ([51]).

Quoi qu'il en soit, le mécanisme dans ce cas pourrait être le suivant :

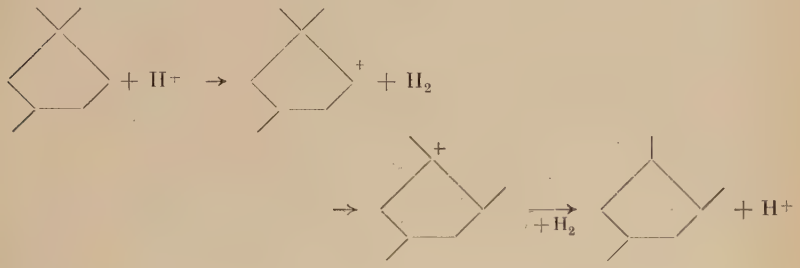


([49]) N. Shuikin, *Advances in Catalysis*, 1957, **9**, 783-788.
([50]) G. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken et A. G. Oblad, *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45**, 134.
([51]) G. A. Mills, *Advances in Catalysis*, 1957, **9**, 639.

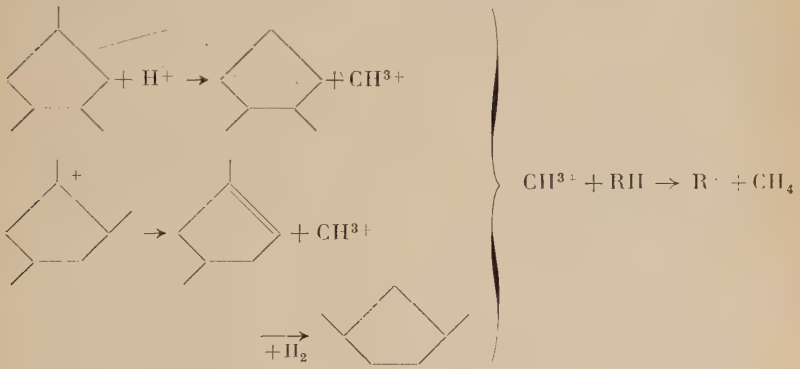
Nous devons remarquer que, selon ce mécanisme, la réaction ne devrait pas se produire sur le support seul ; or des transformations importantes ont lieu sur l'alumine ou le kieselguhr. Un tel mécanisme ne pourrait donc éventuellement expliquer qu'une partie de la réaction, correspondant à l'effet promoteur du métal.

3) On peut enfin supposer que les réactions d'isomérisation et de déméthylation se font suivant un simple mécanisme ionique de catalyse acide, c'est-à-dire sur le support seul :

pour l'isomérisation :



et, pour la déméthylation une des deux réactions :



Mais un mécanisme supposant une action du support seul ne tient pas compte de l'effet promoteur du métal.

Dans le cadre d'une interprétation par un mécanisme ionique, il faudrait, donc, faire intervenir des modifications, par le métal, de la structure électronique de l'alumine.

Nous devons remarquer que, si l'alumine modifie les propriétés électroniques des catalyseurs oxydes (induction de valence, démontrée par des méthodes physiques) ([52]), l'effet du métal sur les propriétés du

([52]) P. W. Selwood, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 1489.

support n'a, à notre connaissance, jamais été étudié, même qualitativement.

Entre ces trois types de mécanismes, faisant intervenir respectivement le métal seul, le métal et le support, le support seul, les deux derniers nous semblent les plus vraisemblables.

En conclusion de cette troisième partie, il n'est pas possible d'appliquer aux carbures cyclopentaniques polyméthylés les lois de l'hydrogénolyse valables pour des carbures simples, à cause des réactions d'isomérisation et de déméthylation.

Une étude plus approfondie de ces réactions doit permettre de déterminer le rôle du métal dans les catalyseurs bifonctionnels.

QUATRIÈME PARTIE

I. — TRAITEMENT THERMIQUE DES CATALYSEURS ET INTERPRÉTATION DE L'EFFET DE DISPERSION

Nous avons cherché s'il n'était pas possible d'utiliser l'hydrogénolyse comme méthode chimique d'étude des catalyseurs d'imprégnation.

Kobozev avait pensé utiliser pour une telle étude la variation de la constante de vitesse des réactions rapportée à l'unité de masse du catalyseur ; il constate que cette constante passe par un ou plusieurs maxima quand varie la concentration du métal et interprète ce fait par une localisation de l'activité catalytique sur des ensembles constitués par un petit nombre d'atomes non cristallisés ([53]).

Nous ne nous étendrons pas ici sur les critiques d'ordre théorique qui peuvent être faites à la théorie de Kobozev et nous nous contenterons de faire remarquer qu'elle ne tient compte ni du rôle de la phase cristalline considérée comme un simple support, ni des propriétés électroniques du solide pris dans son ensemble.

Mais nous insisterons sur les défauts de sa méthode, qui sont de deux sortes :

— un défaut de principe : pour déterminer le nombre des atomes d'un ensemble, il suppose qu'en dessous d'une certaine concentration de métal sur le support, les atomes de métal sont répartis en couches mononucléaires ; par suite, il assimile l'activité spécifique par gramme à l'activité spécifique par unité d'aire du catalyseur ;

— un défaut méthodologique : dans l'expression de la constante de

([53]) N. I. Kobozev, *Usp. Khim.*, 1956, **25**, 545-631.

vitesse, intervient toute une série de facteurs, tels que vitesse de diffusion, dont il ne tient aucun compte.

Il s'ensuit que les résultats de Kobozev et notamment ceux qui concernent les catalyseurs moyennement concentrés (analogues à ceux que nous avons utilisés) ne sont pas sûrs : ainsi, il a été montré ([54]) que dans ce domaine de concentrations, l'activité spécifique *par unité d'aire* d'un catalyseur platine sur silice-alumine reste à peu près constante, les faibles variations observées étant dues aux influences des caractéristiques diffusionnelles du catalyseur, ce qui est évidemment en contradiction avec les résultats de Kobozev.

L'exposé de ces difficultés montre l'intérêt qu'il y aurait à utiliser non pas la vitesse absolue d'une réaction catalytique, mais les vitesses relatives de plusieurs réactions catalytiques parallèles. Dans l'expression de ces vitesses relatives, il y a de fortes chances pour que se trouvent éliminés tous les facteurs qui n'ont pas trait à la réaction catalytique proprement dite.

C'est ce qui se passe pour les réactions parallèles d'hydrogénolyse des liaisons C-C tertiaires-secondaires et C-C bisecondaires des cycles pentaniques.

Au cours d'essais sur des catalyseurs à 6 p. 100 de platine avec, comme support, soit de l'alumine en poudre, soit des pastilles d'alumine industrielle broyées, donc ayant des caractéristiques diffusionnelles différentes, nous avons obtenu des catalysats de même composition.

Nous avons de plus constaté que l'empoisonnement, au moins au début de la réaction, n'a pas d'influence sur la composition du catalysat, puisque celle-ci est indépendante du temps de réaction.

Il en résulte que dans l'expression des vitesses relatives de coupure des diverses liaisons, se trouvent éliminés les facteurs se rapportant à la diffusion et à l'empoisonnement, au moins au début de la réaction.

Nous avons donc envisagé d'utiliser la variation, avec la concentration du platine sur le support, de ces vitesses relatives, comme moyen d'étude des catalyseurs platine sur alumine.

Dans la pratique, nous avons choisi la variation du rapport R_i des vitesses de coupure des liaisons γ et α avec le pourcentage de platine sur le support, variation qui est importante pour les concentrations moyennes de platine (0,6 à 2 p. 100).

Comme exemple nous avons choisi l'étude du traitement thermique des catalyseurs ; cette étude nous servira aussi de justification de la méthode.

A) **Étude du traitement thermique.** — Nous avons préparé deux séries de catalyseurs à concentrations variables de platine (0,35-20 p. 100)

([54]) G. K. Boreskov et A. P. Karnaoukhov, *J. Fiz. Khim.*, 1952, **26**, 1814.

en réduisant l'acide chloroplatinique à 200° et en chauffant le catalyseur pendant 16 heures dans un courant d'hydrogène, soit à 200°, soit à 400° (*).

Le tableau XII donne les valeurs de R_1 pour ces deux séries de catalyseurs.

TABLEAU XII

Pt p. 100	T : 200°	300°	400°
0,37	0,75 ± 0,05	0,75 ± 0,05	—
0,6	0,95 ± 0,05	0,85 ± 0,05 (1)	0,75 ± 0,05
1	1,85 ± 0,2	—	0,80 ± 0,05
2	4 ± 0,3	—	1,6 ± 0,1
2	—	1,6 à 2 (1)	1,55 ± 0,1 (2)
10	5,5 ± 0,5	6 ± 0,5 (1)	6 ± 0,5
20	4,7 ± 0,5	—	5 ± 0,5

T = température du traitement thermique.
(1) La réduction a été effectuée à 300°.
(2) Le catalyseur a été chauffé ensuite à 200° (essai de réversibilité).

On constate les faits suivants :

1) Les catalyseurs à forte concentration de platine (plus de 5 p. 100), traités à 200° ou à 400°, donnent les mêmes compositions de catalysat.

2) Il en est de même pour les catalyseurs à faible concentration de platine (moins de 0,6 p. 100).

3) Un catalyseur moyennement concentré (0,6 à 2 p. 100), traité à 400°, donne un catalysat de même composition qu'un catalyseur à plus faible concentration de platine, traité à 200°.

4) Le traitement thermique est irréversible ; un catalyseur préparé à 200°, puis traité à 400°, ne récupère pas ses propriétés initiales quand il est traité ensuite de nouveau à 200°.

5) Il semble que le traitement thermique à 400° ait le même effet, qu'il intervienne pendant la réduction ou après la réduction.

Puisque nous avons aussi étudié le traitement thermique pour vérifier la validité de notre méthode ; il faut donc qu'à ces données *chimiques* correspondent des données *physiques* équivalentes.

Nous avons pu trouver dans la littérature ([55]), des mesures d'aires spécifiques du métal pour une série de catalyseurs à diverses concentrations de platine sur silice-alumine.

(*) Dans certaines expériences non systématisées, la température de réduction ou la température de traitement thermique ont été de 300°.

([55]) TCHESALOVA et A. P. BORESKOV, *J. Fiz. Khim.*, 1955, **29**, 2086.

Ces données peuvent être résumées ainsi :

1) L'aire spécifique du métal diminue quand diminue la concentration du métal sur le support.

2) Le traitement thermique du catalyseur diminue l'aire spécifique du métal ; cette diminution d'aire spécifique est irréversible.

Nous pouvons en conclure :

a) que l'augmentation de la vitesse relative de coupure des liaisons C-C tertiaires-secondaires correspond à une diminution de l'aire spécifique du métal catalyseur ;

b) que cette méthode chimique d'étude du catalyseur donne les mêmes résultats que les mesures physiques, notamment en ce qui concerne l'effet du traitement thermique et permet donc de se faire une idée de la constitution du catalyseur.

Pour interpréter l'effet de dispersion, il faudrait pouvoir relier la taille des cristallites à la surface spécifique du métal.

Si l'on suppose que la surface spécifique décroît quand croissent les dimensions des cristallites (image d'un cristallite de forme sphérique), on doit admettre que des catalyseurs très dispersés correspondent à de gros cristallites, ce qui est contraire aux mesures de susceptibilité magnétique faites sur ces catalyseurs ([56]) ([57]). Surtout on ne pourrait expliquer l'effet du traitement thermique que par une migration des cristallites sur le support, pour venir se souder entre eux, ce qui est thermodynamiquement improbable.

Si l'on suppose au contraire que la surface spécifique croît avec les dimensions de cristallites, on peut expliquer l'effet du traitement thermique par un regroupement des atomes d'un même cristallite ce qui est thermodynamiquement possible. L'image d'un cristallite formé à la fois d'une partie massive (dans le pore), et d'une partie en couche mince, permettrait de plus de concilier les mesures d'aire spécifique et de susceptibilité magnétique du catalyseur, sans ou avec traitement thermique.

Nous admettrons donc que l'augmentation de la dispersion, donc de la vitesse relative de coupure des liaisons C-C tertiaires-secondaires, correspond à une diminution de la surface du cristallite.

B) **Interprétation de l'effet de dispersion.** — Nous sommes obligé d'abord d'adopter un des points de vue de la théorie de la catalyse :

Selon les théories de Taylor ([58]), de Kobozev ([53]) ou de Balandine ([59]),

---

([56]) P. W. Selwood, *Advances in Catalysis*, 1951, **3**, 28-107 ; *Advances in Catalysis*, 1957, **9**, 97.

([57]) V. B. Edvokimov et N. I. Kobozev, *J. Fiz. Khim.*, 1952, **26**, 135, 1349 ; 1954, **28**, 362 ; 1955, **29**, 1292.

([58]) H. S. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, 1925, **108 A**, 105.

([59]) A. A. Balandine, *Usp. Khim.*, 1935, **4**, 1004.

il faudrait faire appel à deux sortes de centres actifs (ou ensembles, ou multiplets) ; les uns craquant toutes les liaisons, les autres ne craquant que les liaisons bisecondaires. Les ensembles catalysant la coupure des liaisons bisecondaires (à cinq atomes par exemple) n'existeraient qu'à partir d'une certaine concentration du métal sur le support. Le traitement thermique équivaudrait à une destruction (à une cristallisation selon Kobozev) de ces derniers ensembles.

A une interprétation de ce type, nous avons préféré une interprétation selon le schéma de Rideal ([60]) qui nous semble le plus satisfaisant dans l'état actuel de la théorie de la catalyse. Selon ce schéma, il existe des liaisons covalentes entre un atome de métal et chaque atome de carbone d'une liaison C-C adsorbée. La figure 4 représente l'éthylène adsorbé suivant ce schéma.

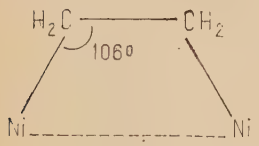


Fig. 4.

On peut admettre que, dans l'hydrogénolyse, il se forme un complexe intermédiaire. Nous ne ferons pour l'instant aucune hypothèse sur la nature du corps chimisorbé, la manière dont se forme le complexe intermédiaire, la nature du complexe et le processus selon lequel il est désorbé.

Nous supposerons seulement que, sur un petit cristallite, il ne peut y avoir qu'un seul de ces complexes ; sur les gros cristallites au contraire, on peut trouver plusieurs complexes intermédiaires.

Sur des catalyseurs à faible concentration de platine, c'est-à-dire sur les petits cristallites, les liaisons doivent se couper avec la même vitesse, ce qui est à peu près vérifié. La plus faible vitesse relative de coupure des liaisons C-C tertiaires-secondaires peut être interprétée par un effet stérique de la surface sur la molécule de carbure qui vient la frapper ; cet effet stérique est plus important quand la liaison chimisorbée du complexe est une liaison tertiaire-secondaire que quand cette liaison est une liaison bisecondaire (fig. 5).

Sur les catalyseurs à forte concentration de platine, où le platine doit être sous forme de gros cristallites, nous pouvons faire appel à une interaction entre les molécules de carbures ; si plusieurs molécules de carbures sont déjà à l'état de complexes adsorbés sur un même cristallite, on conçoit qu'il sera plus facile pour une nouvelle molécule de venir frapper la surface du catalyseur par une liaison C-C bisecondaire que par une liaison C-C tertiaire-secondaire (fig. 6). Il en résulte que la vitesse relative de coupure des liaisons C-C bisecondaires sera beaucoup plus grande que la vitesse relative de coupure des liaisons C-C tertiaires-secondaires.

([60]) G. H. Twigg et E. K. Rideal, *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 533.

Remarquons que Rideal explique par des considérations stériques analogues le fait que, lorsqu'une surface de catalyseur est recouverte d'éthylène chimisorbé, il n'est plus possible de chimisorber de l'hydrogène, alors qu'une telle adsorption est possible quand la surface est saturée de méthyléthylène ([60]).

Complexe adsorbé suivant α. Complexe adsorbé suivant γ.

Fig. 5. — Encombrement par la surface.
Le double trait figure le cycle, le trait simple le méthyle. En traits pleins et en pointillés, les positions extrêmes.

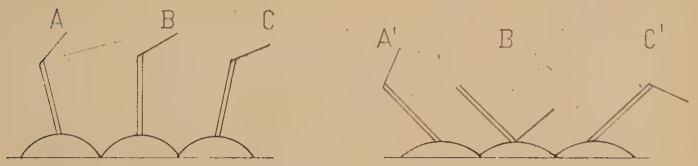


Fig. 6. — Effet stérique dans la phase adsorbée.

Quand les sites voisins sont occupés, il ne peut y avoir de molécule B adsorbée par une liaison tertiaire-secondaire (*a*), sauf pour des positions particulières des molécules voisines A′ et C′ (*b*).

Mais avant d'adopter cette hypothèse, il nous faut souligner qu'une telle interprétation par l'effet stérique ferait intervenir, pour les catalyseurs à faible concentration de platine, des cristallites de dimensions moléculaires (quelques angströms) (*).

Or, les mesures de dimension des pores donnent, pour tous les cata-

(*) Récemment. Spenadel et Boudart (*J. Phys. Chem.*, 1960, **64**, 204), ont constaté que sur les catalyseurs platine sur alumine à moins de 1 p. 100 de platine, était adsorbé un atome d'hydrogène par atome de platine, et en ont déduit que le platine dans ces catalyseurs était soit dispersé sur le support en couches mono-atomiques, soit sous forme de cristallites de dimensions inférieures à 10 A. Même sous cette forme schématique, notre théorie de l'effet stérique dans la phase adsorbée est donc justifiée par des mesures physiques.

lyseurs d'imprégnation, une valeur moyenne de plusieurs dizaines d'angströms ([55]). D'autre part, pour tous les catalyseurs, jusqu'à une concentration de platine inférieure à 0,1 p. 100, on observe une diffraction aux rayons X, ce qui suppose une dimension minima des cristallites ([61]).

Notre première interprétation fait donc intervenir des cristallites cinq à dix fois trop petits (*).

Une interprétation correcte, tenant compte des dimensions des cristallites, doit faire intervenir des interactions entre complexes chimi-

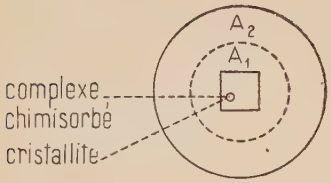


Fig. 7. — Cas des petits cristallites.

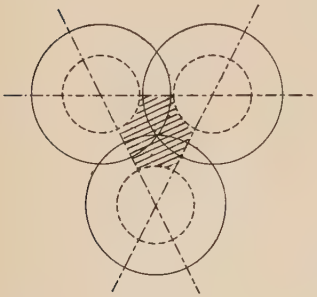


Fig. 8. — Cas de gros cristallites.

Les aires A_1 sont limitées par les cercles en pointillés, les aires A_2 par les cercles en traits pleins. Dans la zone hachurée, il peut y avoir un complexe chimisorbé suivant une liaison bisecondaire, mais pas de complexe chimisorbé suivant une liaison tertiaire-secondaire.

sorbés à des distances du même ordre de grandeur que les dimensions des plus petits cristallites (une vingtaine d'angströms).

Nous pourrions donc reprendre notre interprétation de l'effet de dispersion en remplaçant l'effet stérique par un effet à distance. Les conditions énergétiques d'adsorption d'une molécule de carbure par une liaison C-C tertiaire-secondaire n'étant pas les mêmes que pour l'adsorption d'une molécule par une liaison C-C bisecondaire, on pourrait imaginer, autour de chaque complexe adsorbé, deux domaines A_1 et A_2 ; à l'intérieur de A_1, il n'y aurait aucun autre complexe chimisorbé par une liaison C-C bisecondaire et à l'intérieur de A_2 aucun autre complexe chimisorbé par une liaison C-C tertiaire-secondaire.

([61]) N. I. Shuikin, K. M. Minachev et A. M. Rubinstein, *Dokl. Akad. Nauk*, 1951, 79, 89.

Pour des catalyseurs à faible concentration de platine, l'aire des cristallites devient inférieure à A_1 et les diverses liaisons ont les mêmes probabilités de coupure (fig. 7) ; pour des catalyseurs à forte concentration de platine, où interviennent de plus gros cristallites, avec des aires égales à plusieurs fois A_1, on conçoit qu'il y aura une plus grande probabilité pour une molécule de former un complexe chimisorbé suivant une liaison C-C bisecondaire que suivant une liaison C-C tertiaire-secondaire (fig. 8).

A l'encontre d'une telle hypothèse, nous devons remarquer que l'hydrogène ou l'oxyde de carbone chimisorbé recouvre toute la surface du catalyseur, alors que, dans l'hypothèse invoquée, le recouvrement de la surface par l'hydrocarbure ne dépasse pas quelques pour cents.

Répondons tout de suite à cette objection en remarquant que :

a) les carbures saturés ne sont que très faiblement chimisorbés ([62]), même en l'absence d'hydrogène ;

b) dans l'hydrogénolyse, la chimisorption de ces carbures intervient sur un métal recouvert d'hydrogène.

Le faible recouvrement de la surface par le carbure ne constitue donc pas un argument contre notre hypothèse.

A l'appui de notre hypothèse, par contre, nous avons trouvé, relatés dans la littérature, un certain nombre de faits expérimentaux.

Des études ont été faites sur l'empoisonnement, par des composés sulfurés, d'un catalyseur d'hydrogénation des aromatiques, nickel sur MgO, suivant la taille des cristallites de nickel ([63]) :

a) la quantité de soufre nécessaire pour que l'empoisonnement soit complet augmente de 0,5 à 3 mg par gramme de métal quand la taille moyenne des cristallites diminue de 70 à 24 Å ;

b) un calcul que nous avons fait sur ces données expérimentales montre que, dans le cas des gros cristallites, il suffit d'une molécule de thiophène pour empoisonner une surface de 100 atomes de métal, ce qui correspond à des « domaines d'action » de 30 à 40 Å ; les petits cristallites ont une aire inférieure à l'aire du domaine d'action d'une molécule de poison ; ceci pourrait expliquer l'augmentation de la quantité de soufre nécessaire pour que l'empoisonnement soit complet.

D'autres faits concernant d'autres phénomènes font intervenir des « domaines » du cristal, qui n'ont pas la même signification que les domaines d'interaction définis plus haut, mais qui sont toujours de quelques dizaines d'angströms :

a) divers auteurs ont constaté que la vitesse d'hydrogénation du ben-

---

([62]) A. Farkas, L. Farkas et E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **146 A**, 630.
([63]) A. M. Rubinstein et N. A. Pribytkoa, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1948, **61**, 285.

zène sur platine-charbon ([64]) ou sur nickel-alumine ([65]) reste constante jusqu'à une certaine concentration du métal sur le support (0,1 p. 100 de platine), au-dessous de laquelle elle diminue brusquement. Ceci pourrait s'interpréter par le fait que les cristallites doivent avoir une dimension minima pour permettre la chimisorption du benzène ; cette dimension minima serait beaucoup plus grande que les dimensions moléculaires ;

b) dans certains cas, on a observé des maxima des constantes de vitesse d'hydrogénation du benzène quand varie la taille des cristallites ; ces maxima ont lieu pour des dimensions des cristallites de l'ordre de 40 Å ([66]) ; ici encore les dimensions qui interviennent sont beaucoup plus grandes que les dimensions moléculaires.

Il serait intéressant de rechercher la base physique des domaines d'interaction postulée dans notre interprétation. Un simple effet stérique n'est évidemment pas concevable. Une répulsion dipolaire est aussi invraisemblable à de telles distances. A notre avis, une explication devrait être cherchée dans le domaine de la physique des solides.

Des développements récents de la théorie de la catalyse ([67] à [69]) ont montré qu'il n'était pas besoin d'admettre une localisation *a priori* des centres actifs. Des études théoriques ([67]) ([68]) et expérimentales ([69]) sur les semi-conducteurs, il ressort que la molécule s'adsorbe en n'importe quel point de la surface ; la molécule adsorbée doit ainsi être identifiée au centre actif.

On pourrait montrer que la molécule adsorbée crée des perturbations des niveaux énergétiques dans les semi-conducteurs qui se transmettent à des distances beaucoup plus grandes que les distances moléculaires ; cette perturbation des niveaux énergétiques doit avoir une influence sur l'adsorption d'une seconde molécule, cette influence étant différente selon que cette deuxième molécule est chimisorbée suivant une liaison bisecondaire ou une liaison secondaire-tertiaire.

Mais de telles perturbations localisées, qui existent dans le cas des semi-conducteurs (*), ne peuvent avoir lieu dans le cas du métal con-

---

([64]) A. M. Rubinstein, K. M. Minachev et N. I. Shuikin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1949, **67**, 287.

([65]) F. N. Hill et P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2522.

([66]) A. M. Rubinstein, S. S. Novikov, Z. Y. Lapchina et N. I. Shuikin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1950, **74**, 77.

([67]) J. E. Germain, *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 691.

([68]) F. F. Volkenstein, *Usp. Fiz. Nauk*, 1954, **6**, 253.

([69]) G. M. Schwab et J. Block, *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 664.

(*) Dans le cas où le platine ne serait pas entièrement sous forme métal, c'est-à-dire si une partie du platine était à l'état d'oxyde jouant un rôle catalytique, on pourrait envisager des perturbations localisées ; dans ce cas il ne faudrait pas non plus négliger l'influence du support (induction de valence ([52])) ; mais alors que nous ne savons pas s'il reste de l'oxyde de platine sur le support, nous sommes sûrs qu'il y a du platine sous forme métallique.

ducteur. Dans ce cas, la perturbation créée par l'adsorption d'une molécule en un point de la surface, se transmet à tout le métal et se traduit par un déplacement faible des niveaux énergétiques pour l'ensemble du cristal (*). Une explication électronique simple sur la seule base de la théorie des métaux conducteurs ne peut donc être donnée.

Nous nous bornerons à poser le problème, en énumérant quelques raisons pour lesquelles, selon nous, la théorie du métal parfait ne peut être appliquée sans modification aux cristallites de platine dans nos catalyseurs :

a) comme le prouvent les mesures de susceptibilité magnétique ([56]) ([57]), les cristallites comportent des couches atomiques relativement minces, ce qui se traduirait par un remplissage des couches du métal assez voisin de celui des semi-conducteurs ;

b) nous n'avons pas affaire à un métal conducteur pur, mais à un métal recouvert d'une couche d'hydrogène chimisorbé.

Aucune étude expérimentale, à notre connaissance, n'ayant été faite qui nous permette d'avoir une idée de l'influence de ces facteurs sur la structure des cristallites, nous ne tirerons donc aucune conclusion, nous bornant à souligner qu'aucune des interprétations que nous avons données de l'effet de dispersion n'est entièrement satisfaisante dans l'état actuel de nos connaissances.

II. — THÉORIES DE L'HYDROGÉNOLYSE

Selon l'une ou l'autre de nos interprétations de l'effet de dispersion, les molécules de carbure se trouvent sous la forme de complexes intermédiaires adsorbés sur la surface du catalyseur suivant une liaison C-C. Nous conserverons cette hypothèse dans tous les développements qui vont suivre.

Nous avons vu également que la réaction d'hydrogénolyse est accélérée par une diminution de la pression d'hydrogène et une augmentation de la pression de carbure. Plus précisément, Kemball et Taylor ont donné comme loi cinétique normale de l'hydrogénolyse de l'éthane $r = kp_{C_2H_6}^{0,7} p_{H_2}^{-1,2}$, à côté d'une loi cinétique anormale, $r = kp_{C_2H_6}^{0,7} p_{H_2}^{-2,5}$ ([71]).

Les ordres de la réaction d'hydrogénolyse relatifs au carbure et à l'hydrogène sont inversés par rapport à ceux observés dans les réac-

---

(*) C'est par des considérations de cet ordre qu'est expliquée, par exemple, la diminution de la chaleur d'adsorption sur les métaux avec le remplissage de la surface ([70]).

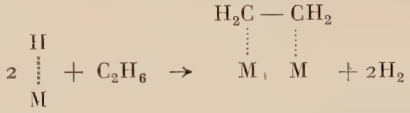
([70]) D. D. Eley, *Quart. Rev.*, **1949**, **3**, 209.

([71]) C. Kemball et H. S. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 345-351 ; Cimino, M. Boudart et H. S. Taylor, *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 796.

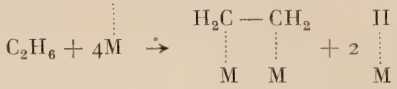
ions d'hydrogénation des aromatiques ([72]). Par analogie avec les mécanismes proposés pour cette dernière réaction ([73]) et conformément aux données théoriques générales ([74]), deux hypothèses peuvent être avancées comme étant les plus probables :

a) mécanisme d'interaction adjacente : le carbure et l'hydrogène sont tous deux chimisorbés, l'énergie d'adsorption étant beaucoup plus faible pour le carbure que pour l'hydrogène ;

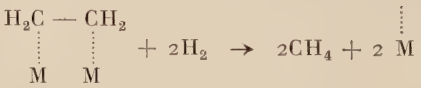
b) mécanisme de l'interaction de la phase chimisorbée et de la phase de Van der Waals : selon ce mécanisme, seul l'hydrogène serait chimisorbé ; ceci rendrait compte du fait que des molécules comme l'éthane ne sont pratiquement pas adsorbées ([62]). La réaction se produirait entre une molécule d'hydrogène chimisorbée et une molécule de carbure de la phase de Van der Waals, avec formation d'un complexe intermédiaire :



Un tel mécanisme n'est pas fondamentalement différent du mécanisme d'adsorption dissociative proposé par Taylor :



Pour expliquer la loi cinétique normale qu'il obtient, il admet que la rupture de la liaison C-C suivie de désorption est l'étape déterminante :



Mais on peut se demander si ce dernier stade fait intervenir des atomes d'hydrogène chimisorbés ou des molécules d'hydrogène non adsorbées.

D'autres schémas de complexes intermédiaires peuvent également être proposés ([71]). Les seules données cinétiques ne sont pas suffisantes pour nous permettre de choisir un mécanisme de la réaction d'hydrogénolyse.

Nous nous bornerons à discuter les considérations théoriques d'autres

---

([72]) M. A. Dyakova et A. V. Lozovoy, *J. obs. Khim.*, 1938, **8**, 105.
([73]) K. J. Laidler, *Catalysis*, I, 1954, p. 119.
([74]) I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.*, 1921, **17**, 607.

auteurs à la lumière des résultats nouveaux que nous apportons et à essayer d'interpréter certains de ces résultats :

A) **Critique des théories de l'hydrogénolyse.** — 1) Raik a énoncé les règles suivantes pour expliquer certains résultats de l'hydrogénolyse ([31]) :

a) les deux carbones d'une liaison C-C sont successivement adsorbés sur la surface du catalyseur ;

b) la probabilité d'adsorption d'un carbone est proportionnelle au nombre d'hydrogènes qu'il porte ;

c) l'hydrogénolyse d'une liaison C-C tertiaire-secondaire ne peut avoir lieu que si le premier carbone adsorbé est le carbone tertiaire.

On peut déduire de ces règles les vitesses relatives de coupure des diverses liaisons et la composition théorique du catalysat.

Les règles de Raik interprètent bien les résultats obtenus par Kazanskii sur la composition des hydrogénolysats du méthylcyclopentane et du gemdiméthylcyclopentane, dans certaines conditions étroites de température (270°-310°) et de pression (1 atm). Mais elles sont en désaccord avec les résultats de Kazanskii relatifs aux diméthyl-1-2- et 1-3-cyclopentanes (tableau XIII) et les résultats que nous avons présentés dans la première partie de ce travail ; nous avons vu en particulier que la composition de l'hydrogénolysat du méthylcyclopentane varie considérablement quand on modifie les conditions expérimentales et que pour des catalyseurs à très faible concentration de platine, les diverses liaisons ont des vitesses de coupure sensiblement égales ; les règles de Raik ne rendent pas compte de ces faits.

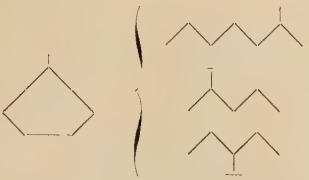
Les règles de Raik doivent donc être rejetées, mais nous soulignerons qu'elles constituent la première tentative faite pour expliquer les différences de vitesses relatives de coupure des liaisons C-C tertiaires-secondaires et C-C bisecondaires.

2) Une deuxième théorie de l'hydrogénolyse a été brièvement exposée par Kazanskii ([75]), sur la base de la théorie des sextuplets de Balandine. La molécule de cyclopentane est adsorbée suivant cinq des atomes du sextuplet de Balandine (fig. 9) ; il en résulte qu'une des liaisons du cycle est étirée ; c'est cette liaison qui est hydrogénolysée.

Cette théorie est critiquable, parce qu'en transposant à l'hydrogénolyse des cycles pentaniques le schéma établi par Balandine pour l'hydrogénation du benzène, on ne rend pas compte des différences cinétiques fondamentales qui existent entre ces deux réactions. De plus, l'hypothèse d'une adsorption du carbure à plat est peu vraisemblable, car

([75]) B. A. Kazanskii, A. L. Liberman et A. F. Plate, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1947 **57**, 571.

Tableau XIII

	Raik	Kazanskii	Obtenu
	67	66	75 à 48 p. 100
	22,5	22	21 à 33 »
	11,2	12	0 à 31 »
	75	75	—
	25	25	—
	75	85	—
	25	15	—
	66,6	44	24 à 75 p. 100
	16,6	28	42 à 12,5 »
	16,6	28	34 à 12,5 »
	11,2	0	—
	22,2	32	—
	66,6	68	—

elle n'explique pas ce qui se passe dans le cas des gemdiméthylcyclopentanes.

Mais cette théorie a le mérite de rendre compte de la spécificité du platine comme catalyseur, qui permet l'hydrogénolyse des cycles pentaniques et non des aliphatiques. C'est dans une direction analogue que

l'on devrait chercher une explication à la différence d'activité du platine et du nickel dans l'hydrogénolyse des aliphatiques. La distance entre deux atomes de nickel est de 2,28 Å, celle entre deux atomes de platine de 2,76 Å et la distance idéale dans le schéma de Rideal entre deux atomes de métal pour respecter les autres données est 2,7 Å.

Remarquons enfin que dans une autre note ([76]), Kazanskii invoque des différences énergétiques entre les liaisons C-C cyclopentaniques et aliphatiques ; bien que de tels faits ne soient encore pas complètement élucidés, on peut considérer que de telles suppositions sont raisonnables.

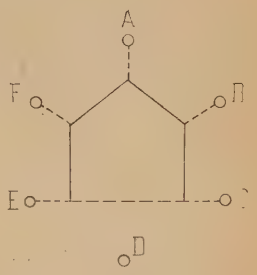


Fig. 9. — ABCDEF figurant les 6 atomes du multiplet. La liaison C-E est étirée.

B) **Interprétation de nos résultats.** — 1) Nous avons vu que la température n'exerçait pas d'influence sur la composition du catalysat dans le cas des catalyseurs faiblement concentrés, mais que, dans le cas des catalyseurs fortement concentrés, la vitesse relative de coupure d'une liaison C-C secondaire-tertiaire augmentait avec la température.

On pourrait interpréter ces faits par une augmentation, avec la température, de la vitesse de désorption du complexe intermédiaire. Dans le cas où l'effet stérique dû au complexe intermédiaire n'a pas lieu (catalyseurs faiblement concentrés), la température n'a pas d'influence sur la composition du catalysat. Dans le cas où l'effet stérique a lieu, une désorption plus rapide du composé intermédiaire entraîne un effet stérique moindre, et, partant, une vitesse relative de coupure des liaisons C-C tertiaires-secondaires plus grande.

2) Quand le catalyseur est très fortement empoisonné, la vitesse relative de coupure des liaisons tertiaires-secondaires diminue. Ceci pourrait être expliqué par un effet stérique analogue à celui invoqué pour l'interprétation de l'effet de dispersion.

3) Nous ne nous hasarderons pas à interpréter les effets de la pression d'hydrogène sur la composition du catalysat et l'inversion de cet effet pour les faibles concentrations de platine sur le support ; il nous faudrait en effet choisir un mécanisme réactionnel, ce que ne permettent pas, nous l'avons vu, les résultats cinétiques en notre possession.

([76]) B. A. Kazanskii, *Usp. Khim.*, 1948, **17**, 660 ; A. A. Balandine et N. I. Shuikin, *Voprosi Kinetiki, Kataliza i reaktsionnoi sposobnosti*, Moscou, 1955, p. 448.

En conclusion de ce chapitre, aucune des théories avancées jusqu'ici ne rend bien compte de tous les résultats expérimentaux.

Nous pourrions, quant à nous, proposer le schéma de mécanisme suivant, voisin de celui proposé par Taylor ([71]). Les molécules d'hydrogène sont présentes dans la phase chimisorbée, les molécules de carbure dans la phase de Van der Waals. Une molécule de carbure de la phase de Van der Waals vient frapper une molécule d'hydrogène chimisorbée, pour donner un complexe intermédiaire; ce complexe est désorbé avec rupture de la liaison C-C, cette étape étant déterminante au point de vue cinétique.

De ce schéma, le seul élément vraiment sûr est l'existence d'un complexe intermédiaire qui permet d'interpréter, entre autres, l'effet de dispersion et l'effet de température.

Nous devons toutefois remarquer que nous n'avons fait intervenir la phase alumine que comme support inerte dans toutes nos interprétations, dans les cas des méthyl- et diméthylcyclopentanes. Or, il est difficile d'expliquer l'empoisonnement au moins partiel par l'eau des catalyseurs en ne faisant jouer à l'alumine que le simple rôle de support. Nous avons vu, dans le cas de l'hydrogénolyse des polyméthylcyclopentanes, le rôle catalytique important joué par l'alumine ; c'est en poursuivant des études dans cette direction que nous pourrons éclaircir le rôle joué par l'alumine dans les catalyseurs métal-alumine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PREMIÈRE PARTIE

Hydrogénolyse.

I. — GÉNÉRALITÉS

A) Catalyseurs.

1) **Préparation.** — *a*) Platine sur alumine. — Ce catalyseur a été préparé selon Ipatieff ([77]) par évaporation en 4-5 heures d'une solution aqueuse d'acide chloroplatinique, sur alumine Woelm.

Cette méthode a été préférée à celle de Kobozev ([78]) qui ne peut être appliquée aux catalyseurs à plus de 1 p. 100 de platine.

([77]) H. Pines, R. Olberg et V. Ipatieff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 537.
([78]) A. N. Maltsev, N. I. Kobozev, *J. Fiz. Khim.*, 1955, **29**, 142-158.

L'acide chloroplatinique sur support d'alumine (30 g) est réduit par un courant d'hydrogène dans un four horizontal, 3 heures à 100°, puis 17 heures à 200°, 300° ou 400° suivant les expériences ; la durée de réduction est portée à 48 heures pour les catalyseurs à 10 p. 100 et à 6 p. 100 de platine.

A la température de réduction préconisée par Ipatieff, 300°, commence une modification thermique du catalyseur ; en règle générale, la réduction sera donc effectuée à 200°.

Pour éliminer l'oxygène contenu comme impureté dans l'hydrogène, on fait passer le gaz au préalable sur platine à 350°.

b) **Nickel-kieselguhr.** — Ce catalyseur a été préparé selon Adkins ([79]) : le support étant du kieselguhr des Sociétés des Silices de France, qual. 240.

On obtient ainsi les catalyseurs P_1, P_2, P_3, P_4 ; nous avons aussi utilisé plusieurs échantillons commerciaux (OP_1, OP_2).

c) **Autres catalyseurs.** — Le cuivre sur alumine est préparé selon Ipatieff ([80]), le chromite de cuivre selon Adkins ([81]), sans modifications des techniques.

2) **Régénération.** — La régénération des catalyseurs précédents peut être effectuée en faisant passer sur ces catalyseurs de l'oxygène pur à 200° pendant 7 heures, ou à 250° pendant 4 heures, ou à 300° pendant 1 h 30.

La régénération par la vapeur d'eau est insuffisante.

B) Appareillage.

Les hydrogénolyses sous pression ont été effectuées dans des autoclaves rotatifs Ipatieff en acier inoxydable. L'autoclave réservé aux hydrogénolyses sur nickel a une capacité de 500 cm^3 ; les hydrogénolyses sur platine sont effectuées dans un autoclave spécial, avec une chemise de cuivre, ce qui réduit le volume libre à 410 cm^3 ; dans quelques expériences, le volume libre a été réduit à 200 cm^3, en introduisant dans l'autoclave un cylindre de cuivre plein.

Les autoclaves sont chauffés dans des fours qui permettent d'atteindre, à l'intérieur de l'autoclave, la température de 350° après 1 heure de chauffe.

Après l'expérience, l'autoclave est refroidi par l'air comprimé, de 300° à 200° en 10 minutes, puis par l'eau de 200° à 20° en 5 minutes.

([79]) L. W. Covert, R. Connor et H. Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 1651.
([80]) V. Ipatieff et V. Haensel, *Ibidem*, 1942, **64**, 520.
([81]) *Organic Syntheses Collective*, vol. II, p. 142.

La mesure de la pression avant et après l'expérience (P*i* et P*f*) et la mesure du volume de gaz résiduel par compteur (V) permettent de déterminer le nombre de moles d'hydrogène absorbé.

$$N = \frac{V}{22{,}4} \frac{Pi - Pf}{Pf}.$$

II. — HYDROGÉNOLYSE DU MÉTHYLCYCLOPENTANE SUR PLATINE-ALUMINE A 10 p. 100 DE PLATINE

A) Les expériences ont été effectuées avec 30 g de carbure et 3 g de catalyseur.

Le rendement est déterminé par la mesure de l'indice de réfraction du catalysat par référence à des mélanges étalons.

B) Expériences démontrant l'empoisonnement ou portant sur les causes de l'arrêt de la réaction (tableau XIV).

Une série de trois expériences identiques (22, 23, 24), réalisées avec le même catalyseur, à 310°, sous 30 atm de pression initiale d'hydrogène, et avec une durée de réaction de 45 minutes, a mis en évidence l'empoisonnement du catalyseur.

Tableau XIV

Empoisonnement du catalyseur.

Exp. n°	*n*	Rdt p. 100	Exp. n°	*n*	Rdt p. 100
22	1,3922	46	33	1,3983	29
23	1,4052	10	34	1,4002	24
24	1,4074	5	35	1,3980	30
25	1,3874	58	36	1,3980	30
26	1,3839	68	37	1,4015	21
27	1,4035	15	38	1,4007	23
28	1,3855	63	39	1,3977	30
29	1,3781	84	40	1,3987	28
30	1,4070	6	41	1,3928	44
31	1,3963	34	42	1,3938	41
32	1,4059	9	43	1,3918	46
			44	1,4035	15

Pour démontrer l'effet sur l'arrêt de la réaction des produits formés dans l'hydrogénolyse, nous avons effectué les trois essais suivants à 310°.

a) L'hydrogénolysat d'une première expérience (25) est traité dans une seconde expérience (26) avec un catalyseur neuf et une pression

initiale d'hydrogène égale à la pression finale de la première expérience (18 atm).

b) Du méthylcyclopentane pur est traité sous 30 atm d'hydrogène avec le catalyseur récupéré de l'essai 26 (essai 27).

Les expériences *a* et *b* semblent prouver que l'empoisonnement est influencé par les produits de la réaction.

L'empoisonnement par le méthylcyclopentane est prouvé par l'essai 30, où l'hydrogène a été injecté à chaud dans l'autoclave, dans lequel le carbure a été préchauffé en présence du catalyseur.

Des expériences nombreuses, réalisées avec une même préparation de catalyseur, mais soit dans une chemise de verre, soit à l'intérieur de l'autoclave lui-même, ont montré qu'il n'y avait pas empoisonnement du catalyseur par les parois de l'autoclave. La durée et la température de réduction (pourvu que celle-ci ne dépasse pas 300°) sont également sans influence sur les propriétés d'un catalyseur à 10 p. 100 de platine.

L'eau, par contre, empoisonne le catalyseur, comme le montrent des expériences réalisées avec le même catalyseur, en l'absence d'eau (essai 31), ou en présence d'eau (essai 32).

L'eau est formée dans l'autoclave à partir de l'oxygène contenu dans l'hydrogène comme impureté. Les essais 33 à 37 ont été faits avec de l'hydrogène particulièrement impur. On diminue l'empoisonnement en doublant la quantité de catalyseur (41 à 44).

Le dépôt de coke et l'empoisonnement par l'eau ne doivent pas être les seules causes d'empoisonnement. Une quantité de catalyseur à 2 p. 100 de platine, suffisante pour limiter l'empoisonnement par l'eau (9 g), donne un rendement plus faible, quand elle a été préchauffée dans l'autoclave en présence d'hydrogène seul (essai 44) que quand elle a été chauffée en présence d'hydrogène et de carbure (essai 43).

Les catalyseurs à moins de 2 p. 100 de platine préparés à 400° sont beaucoup moins actifs que ceux préparés à 200°.

III. — HYDROGÉNOLYSE DES AUTRES CARBURES

A) **Les hydrogénolyses du méthylcyclopentane sur catalyseurs à pourcentages variables** de platine et les hydrogénolyses du diméthyl-1-3-cyclopentane sont effectuées avec 6 g de catalyseur. Les autres conditions expérimentales sont précisées dans la partie théorique.

La durée des expériences d'hydrogénolyse est de 45 minutes pour le méthylcyclopentane, de 1 heure pour le diméthylcyclopentane.

B) **Les hydrogénolyses des polyméthylcyclopentanes** ont été effectuées dans les conditions précisées dans le tableau XV.

Dans certaines expériences avec le triméthylcyclopentane, on a réduit

le volume libre de l'autoclave à 200 cm³. Le volume libre de l'autoclave sera donc précisé.

C) **Hydrogénolyse des carbures dihydroterpéniques.** — Isocamphane et camphane.

1) *Isocamphane.* — L'hydrogénolyse de l'isocamphane a été effectuée sur 50 g, en présence de 5 g de catalyseur.

La durée de montée en température est de 2 heures.

Sur nickel, la durée de la chute de pression diminue quand on augmente la pression initiale, à condition que la température d'équilibre T_3 soit nettement supérieure à T_1 (1 h 30 pour $P_i = 50$, 2 heures pour $P_i = 30$ atm). Une fois la chute de pression terminée, la déméthylation se poursuit pendant environ 3 heures.

Tableau XV

Hydrogénolyse des polyméthylcyclopentanes.

Exp.	Carbure	Catal	T	*t*	*m*	P	DP
1	*(a)*	3 g Pt 10 p. 100	335°	1 h	15	15	3
2	*(a)*	5 g Pt 0,37 p. 100	350°	1 »	15	15	
3	*(a)*	5 g Al_2O_3	340°	1 »	15	15	
4	*(a)*	6 g Pt 10 p. 100	345°	1 »	30	30	8
5	*(a)*	6 g Pt 0,6 p. 100	345°	1 »	30	30	4
6	*(a)*	6 g Al_2O_3	355°	4,30	20	30	0
7	*(b)*	3 g Pt 10 p. 100	345°	6 »	30	50	8
8	*(b)*	3 g Pt 10 p. 100 (*)	350°	6 »	30	50	4
9	*(b)*	5 g Al_2O_3	315°	3 »	25	50	0
10	*(b)*	5 g Al_2O_3	350°	6 »	25	50	0
11	*(b)*	3 g SiO_2	315°	6 »	15	30	0
12	*(b)*	3 g SiO_2	350°	6 »	15	30	0
13	*(c)*	6 g Pt 10 p. 100	360°	2 »	30	30	2
14	*(c)*	6 g Al_2O_3	360°	6 »	30	30	— 2 (**)
15	*(d)*	5 g Al_2O_3	320°	6 »	20	30	0
16	*(d)*	5 g Al_2O_3	355°	6 »	20	30	0
17	*(d)*	2 g SiO_2	320°	5 »	20	30	0

(a) = triméthyl-1,1,3-cyclopentane ; *(b)* = tétraméthyl-1,1,2,4-cyclopentane ; *(c)* = tétraméthyl-1,1,3,4-cyclopentane ; *(d)* = pentaméthyl-cyclopentane.

P = pression initiale d'hydrogène ; DP = chute de pression à 20° ; *m* = masse de carbure ; SiO_2 représente le kieselguhr décrit.

Les expériences 1 à 3 sont réalisées avec un volume libre de 200 cm³, les autres avec un volume libre de 410 cm³.

(*) L'alumine servant de support est de l'alumine Péchiney ; dans cette expérience, pour déterminer la température où commence la chute de pression, l'autoclave a été porté successivement à 230° (3 : 00), 280° (3 : 00), 320° (3 : 00), 350° (6 : 00).

(**) La pression finale est supérieure à la pression initiale, car il s'est formé des aromatiques, donc de l'hydrogène.

Sur platine, l'hydrogénolyse dure à peu près 2 heures sur un catalyseur régénéré (R), 1 heure sur catalyseur (D) partiellement empoisonné et 1 demi heure sur un catalyseur (E) totalement empoisonné.

2) *Camphane.* — L'hydrogénolyse a été effectuée sur des quantités variables de camphane (20, 30, 50 g) et sous des pressions initiales d'hydrogène variables. L'hydrogénolyse est, sur nickel comme sur platine, un peu plus lente que dans le cas de l'isocamphane.

Les températures T_1, où s'amorce la réaction, sont d'ailleurs plus élevées pour le camphane que pour l'isocamphane.

DEUXIÈME PARTIE

Méthodes de séparation et d'analyse des mélanges de carbure.

I. — CHROMATOGRAPHIE DE GAZ ET DISTILLATION

Utilisation de la chromatographie de gaz. — La chromatographie de gaz nous a permis de réaliser de manière précise et rapide les dosages de mélanges de carbures décrits dans la première partie théorique et d'analyser au moins partiellement les mélanges complexes décrits dans la troisième partie théorique.

1) **Appareil et colonnes utilisés.** — L'appareil est un Griffin, fonctionnant avec une dépression à la sortie des colonnes ; l'appareil détecteur est un catharomètre ; les colonnes sont thermostatées.

Nous avons travaillé en général avec quatre colonnes ; comme support de la phase stationnaire, nous avons préféré à la célite une brique réfractaire tamisée à 40-50 mehs, qui donne une plus faible perte de charge.

Les phases stationnaires utilisées sont l'huile de paraffine, le squalane, le phtalate de nonyle, et la silicone élastomère E. 301. Le pourcentage de phase stationnaire par rapport à l'adsorbant est voisin de 30 p. 100 dans tous les cas. Il est important, pour l'efficacité de la colonne, que la brique soit bien séchée et que l'imprégnation soit réalisée très lentement : la phase stationnaire est dissoute dans le solvant adéquat ; la brique est recouverte par la solution ; on évapore le solvant sous vide pendant 24 à 36 heures sans dépasser 50°.

Pour les carbures aliphatiques, les phases stationnaires donnant le maximum d'efficacité sont d'abord l'huile de paraffine, puis le squalane. La première permet une bonne séparation des méthylhexanes iso-

mères ; cette séparation est mal réalisée sur les autres colonnes, à l'inverse des isomères hexaniques aliphatiques, qui sont facilement séparables sur toutes les colonnes.

Sur toutes les colonnes utilisées, les carbures cyclopentaniques sortent après les aliphatiques de même point d'ébullition et donnent des pics plus larges.

Il s'ensuit que les couples suivants de carbures ne peuvent être séparés :

méthylcyclopentane et diméthyl-2-4-pentane ; triméthyl-1-1-3-cyclopentane et diméthyl-2-4-hexane, etc.

Pour les corps peu volatils (cétones tri- et tétraméthylées), les colonnes de silicone sont les plus intéressantes, à cause du faible temps de rétention, bien que les pics soient légèrement dissymétriques (traîne du pic).

La séparation des carbures aromatiques est bien réalisée, à quelques exceptions près, sur les colonnes de phtalate.

2) **Dosages de mélanges de carbures simples.** — *a*) Mélanges d'hexanes. — Les pics sont suffisamment séparés en utilisant deux colonnes de brique-huile de paraffine, une température de 68° et un débit de 2,6 litres à l'heure.

Le principe du dosage consiste à comparer les aires des pics, assimilés à des triangles ; la vitesse de déroulement du papier étant uniforme, la largeur à mi-hauteur est mesurée au chronomètre en secondes, la hauteur en graduations de l'enregistreur.

Dans de tels dosages, l'appareil donne une erreur systématique. Il a été montré qu'il était possible d'éliminer cette erreur en remplaçant les valeurs des aires par des valeurs corrigées de la forme $Ac = k(A + b)$ ([82]). Cette correction est surtout importante pour les petits pics. Nous avons utilisé cette méthode pour le dosage des hexanes dans les mélanges des deux méthylpentanes, et dans les mélanges des méthyl-3-pentane et *n*-hexane.

b) Mélanges d'heptanes. — La séparation est effectuée sur quatre colonnes brique-huile de paraffine, à une température de 98°, avec un débit de 2,2 litres/heure.

Nous avons dosé les mélanges méthyl-2-hexane/méthyl-3-hexane et diméthyl-2-4-pentane/méthyl-2-hexane, par le rapport des hauteurs, en étalonnant les rapports des hauteurs observés, en fonction des rapports vrais R_2 et R_1 d'une part, et de la hauteur des pics d'autre part.

3) **Mélanges complexes, obtenus par hydrogénolyse des triméthyl- et tétraméthylcyclopentanes.** — Les carbures en C_8 et au-delà comportant un

([82]) R. Maurel, *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 3357.

nombre de plus en plus élevé d'isomères (16 pour les aliphatiques, 15 pour les cyclopentaniques), on ne peut espérer séparer tous ces isomères par chromatographie.

TABLEAU XVI

Reproductibilité de la composition du catalysat sur les échantillons d'un même catalyseur.

Exp. n°	Temps de réaction	Méthyl-2-pentane (1)	Méthyl-3-pentane (2)
1	3 heures	72,10 p. 100	95,4 p. 100
2	3 »	72,7 »	95,6 »
3	3 »	67,9 »	86,1 »
4	3 »	68,5 »	86,9 »
5	1,30	67,6 »	86,1 »
7	0,45	68 »	86,9 »
8	0,30	67,6 »	85,2 »
9	0,15	68,5 »	86,8 »
10 (3)	0 »	69,5 »	80 »

Les expériences 1 à 5 ont été réalisées avec des échantillons de catalyseur fraîchement préparés. Les expériences 6 à 10 avec des échantillons régénérés du même catalyseur.
Les expériences 1 et 2 sont effectuées avec T = 275°, P_i = 30 atm.
Les expériences 3 à 10 avec T = 310°, P_i = 30 atm.
Les numéros des essais correspondent au tableau I.
(1) Dans le mélange des méthylpentanes.
(2) Dans le mélange méthyl-3-pentane-*n*-hexane.
(3) Précision des mesures dans cette expérience 4 p. 100.

TABLEAU XVII

Reproductibilité de la composition du catalysat sur différents catalyseurs à 10 p. 100 de platine.

Exp. n°	R_2	R_1	Exp. n°	R_2	R_1
3	2,13	5	45	2,27	6,1
27	2,27	5,6	46	2,29	5,7
33	2,23	6,5	47	2,29	6,3
34	2,18	5	48	2,33	6,2
36	2,15	6,2	49	2,23	5,8
40	2,21	6			

R_2 = méthyl-2-pentane/méthyl-3-pentane ;
R_1 = méthyl-3-pentane/*n*-hexane.
Les autres résultats d'analyse ont été donnés dans la partie théorique.

A) Nous nous sommes d'abord limité à l'étude des carbures cyclopentaniques obtenus par hydrogénolyse sur alumine.

Nous avons remarqué que les carbures cyclopentaniques préparés par nous (triméthyl- et tétraméthylcyclopentanes) pouvaient être groupés d'après leur temps de rétention à la chromatographie (sur quatre colonnes de silicone à 89°, avec un débit de 2,3 litres/heure).

Un carbure d'un groupe n'est pas séparé d'un carbure du même groupe, mais est séparé d'un carbure d'un groupe voisin.

Les temps de rétention des carbures sont indiqués dans le tableau XVIII, en minutes et en secondes, avec une erreur absolue de 5 secondes (donc relative de moins de 1 p. 100).

L'ordre des temps de rétention des carbures, donc les groupes qu'ils constituent, est conservé quand on change de phase stationnaire ; sur une colonne brique-huile de paraffine, on obtient les mêmes groupes de carbures, d'après les temps de rétention.

Tableau XVIII

Temps de rétention des carbures témoins sur quatre colonnes de silicone, T = 89°, débit = 2,3 litres/heure.

	Carbures	τ	E
GroupeI	Gemdiméthyl	—	88°
	Diméthyl-1-3	9,55	91°
	Diméthyl-1-2 trans	10,22	92°
Groupe II	Diméthyl-1-2 cis	12,27	100°
	Triméthyl-1-1-3	12,48	105°
Groupe III	Triméthyl-1-2-3 trans-cis	14,50	110°
	Triméthyl-1-2-4 trans-cis	14,10	109°
Groupe IV	Triméthyl-1-1-2	16,30	114°
	Triméthyl-1-2-3 cis-trans	17,00	117°5
	Tétraméthyl-1-1-3-3	17,11	118°
Groupe V	Tétraméthyl-1-1-3-4 trans	17,47	122°
	Triméthyl-1-2-3 cis-cis	17,59	123°
Groupe VI	Tétraméthyl-1-1-2-4	22,25	129°
	Tétraméthyl-1-1-2-3 trans	23,05	130°
	Tétraméthyl-1-1-3-4 cis	23,52	131°
Groupe VII	Tétraméthyl-1-1-2-3 cis	29,52	136°
	Tétraméthyl-1-1-2-5	31,16	138°

τ = temps de rétention E = point d'ébullition en minutes secondes ;

La classification selon les temps de rétention correspond à celle qui pourrait être faite selon les points d'ébullition. Etant donnée la correspondance entre les temps de rétention et les points d'ébullition, on doit s'attendre à ce que le propylcyclopentane passe en même temps que le tétraméthyl-1-1-2-4-cyclopentane ; les méthyl-éthyl-1-3- et 1-2-trans-cyclopentanes, en même temps que le tétraméthyl-1-1-3-4-trans-cyclopentane ; l'isopropylcyclopentane et le méthyl-éthyl-1-2-cis-cyclopentane doivent passer un peu avant les carbures du groupe 6 ; nous l'avons vérifié pour le premier de ces cinq carbures.

Le groupe III est particulièrement intéressant, car il ne contient pas de gemdiméthylcyclopentanes, et aucun des carbures cyclohexaniques ne peut passer en même temps que lui. La présence du groupe III dans les chromatogrammes des produits de nos réactions prouve donc la migration des méthyles des carbones quaternaires.

Application. — La classification décrite plus haut peut être appliquée aux mélanges de carbures ne contenant que des carbures cyclopentaniques, ce qui est le cas des catalysats sur alumine des polyméthylcyclopentanes, comme le montre le tableau XIX, qui donne leurs constantes physiques et leurs analyses CH.

TABLEAU XIX

Propriétés physiques et analyses des catalysats des polyméthylcyclopentanes.

Exp. n°	Carbure	Catal.	n_D^{20}	d_4^{17}	H p. 100	C p. 100
7	*(b)*	Pt 10 p. 100	1,4065	0,7342	15,37	85,50
8	*(b)*	Pt 10 p. 100	1,4110	0,7424	14,94	85,53
9	*(b)*	Al_2O_3	1,4172	0,7519	14,46	85,81
—	*(d)* [1]	—	1,4295	0,7832	14,47	85,46
15	*(d)*	Al_2O_3	1,4252	0,7657	14,38	85,54
16	*(d)*	Al_2O_3	1,4282	0,7587	14,49	85,63
Carbures de référence [2] :						
Carbures cyclopentaniques . . .			0,75 à 0,79		14,37	85,63
Aliphatiques en C 9			0,71 à 0,73		15,72	84,28
Aliphatiques en C 10.			0,72 à 0,74		15,59	84,41

[1] Constantes physiques du mélange de cyclopentaniques en C_{10}, *(d)* obtenu par hydrogénolyse de l'isocamphane, servant dans les expériences 15 et 16.

[2] D'après EGLOFF (*Physical constants of hydrocarbons*, N. Y., 1953). Les numéros des expériences correspondent à ceux du tableau XV.

Le tableau XX montre que tous les groupes de carbures, sauf le groupe IV, sont présents dans les catalysats. Nous soulignerons de plus :

TABLEAU XX

Analogie des produits de réaction sur alumine de divers cyclopentaniques ; temps de rétention sur quatre colonnes de silicone, T = 89°, débit = 2,3 litres/heure.

	Tétra-méthyl-1-1-3-4		Tétra-méthyl-1-1-2-4		Tri-méthyl-1-1-3		
Pics	τ	*m* p. 100	τ	*m* p. 100	τ	*m* p. 100	
1	10,08	17,5	10,11	16	10,10	37	Diméthyl du Groupe I
2	10,54	6,5	10,52	2	10,55	14	Non identifié.
3	12,48	35	12,52	7	12,52	—	Triméthyl-1-1-3.
4	14,13	12	14,13	22	14,35	11	Groupe III.
	14,44	9					
5	15,37	3	15,32	1			Non identifié.
6	18,06	—	17,49	23	18,20	27	Groupe V.
7	19,28	3	19,24	2			Non identifié.
					21,40	11	
8	22,23	3	22,51	—			Tétraméthyl-1-1-2-4 ou Groupe VI.
9	23,55	—					Tétraméthyl-1-1-3-4 cis ou Groupe VI.
10	26,35	6,5	26	17			Non identifié.
11	29,35	4,5	29,40	10			Groupe VII.

m p. 100 = des carbures en C 7, C 8 et C 9, compte non tenu des corps de départ et des corps confondus avec eux à la chromatographie.
τ = temps de rétention mesuré dans les mêmes conditions que le tableau XVIII.
Le pic 7 pourrait correspondre à l'isopropylcyclopentane.

1) *L'identité*, sinon en composition, du moins en nature, des catalysats des tétraméthyl-1-1-2-4 et tétraméthyl-1-1-3-4-cyclopentanes, et dans une certaine mesure, du triméthyl-1-1-3-cyclopentane.

2) *La présence,* dans tous les cas des isomères trans-cis des 1-2-4- et 1-2-3-triméthylcyclopentanes ; l'absence des diméthyl-1-2-cis et triméthyl-1-1-2-cyclopentanes.

3) *Les proportions de tétraméthyl-1-1-3-4-trans et cis-cyclopentanes*, qui étaient respectivement de 55 p. 100 et 45 p. 100 avant la réaction, sont de 73 p. 100 et 27 p. 100 après la réaction.

B) Par hydrogénolyse des trois mêmes carbures sur platine-alumine, on obtient les mêmes carbures cyclopentaniques que par hydrogénolyse sur alumine, mais en même temps, des carbures aliphatiques.

Ces aliphatiques peuvent avoir des temps de rétention différents de ceux des carbures cyclopentaniques : c'est le cas notamment d'un groupe de deux pics (C) situés entre les groupes IV et V (temps de rétention de 17 : 30 à 17), qui apparaît dans les hydrogénolyses des trois carbures.

Mais certains de ces aliphatiques peuvent avoir un temps de rétention voisin de celui des cyclopentaniques et ne pas s'en séparer dans la chromatographie : ainsi le diméthyl-2-4-hexane passe en même temps que le triméthyl-1-1-3-cyclopentane.

Nous avons dû mettre au point une méthode qui permette de déterminer à quels pics correspondent les aliphatiques d'un mélange et de déterminer grossièrement leurs constantes physiques. Nous nous sommes limités aux aliphatiques ayant des points d'ébullition compris entre 100° et 120°.

Nous avons fait deux hydrogénolyses du tétraméthyl-1-1-2-4-cyclopentane sur platine-alumine à 10 p. 100 de platine ; l'une donne une quantité importante d'aliphatiques d'après les constantes : $n_D^{20} = 1{,}4064$; $d_{17}^{4} = 0{,}7342$; l'autre en donne beaucoup moins ($n_D^{20} = 1{,}4110$; $d_{17}^{4} = 0{,}7424$) ; on obtient ainsi deux mélanges I et II.

Dans chaque mélange, quatre pics ou groupes de pics A, B, C, D, correspondent aux carbures ayant un point d'ébullition compris entre 110° et 122°.

Le pic A a un temps de rétention voisin du triméthyl-1-1-3-cyclopentane ; les pics B, un temps de rétention voisin des triméthyl-1-2-3- et 1-2-4-trans-cis-cyclopentanes ; le pic D est voisin du tétraméthyl-1-1-3-4-trans-cyclopentane ; les pics C ne correspondent à aucun carbure cyclopentanique.

Les pics A et C sont plus importants dans le mélange I que dans le mélange II.

On sépare chaque mélange, par distillation, en plusieurs fractions ne possédant que les corps ou groupes de corps A, B, C et D, en proportions variables ; chaque mélange nous a permis d'obtenir quatre de telles fractions. On détermine approximativement la composition en A, B, C, D (α_i, β_i, γ_i, δ_i) de chaque fraction et on mesure l'indice de réfraction n_i.

En supposant une additivité linéaire des indices, ce qui est compatible avec la précision des autres mesures, on peut écrire huit équations à quatre inconnues n_a, n_b, n_c, n_d, qui sont les indices de A, B, C et D :

$$\sum_{\alpha}^{\delta} \alpha_i n_a = n_i.$$

Le système d'équations doit être compatible ; nous l'avons vérifié et avons obtenu les valeurs approchées des quatre indices cherchés :

$$n_a = 1{,}397\ ;\quad n_b = 1{,}412\ ;\quad n_c = 1{,}397\ ;\quad n_d = 1{,}423\ (\pm 0{,}002).$$

Les pics B et D sont donc composés essentiellement de carbures cyclopentaniques (groupes 3 et 5 définis plus haut) et peut-être de cyclohexaniques.

A est un carbure aliphatique ; les pics C correspondent à au moins deux aliphatiques.

Les points d'ébullition de A et C peuvent être connus approximativement par la distillation : A : Eb = 106°-109° ; C : Eb = 118°-120°.

Remarquons que les données physiques obtenues suffisent, malgré leur imprécision, à éliminer l'hypothèse de la présence des triméthylpentanes ($n > 1{,}403$) dans ces coupes de distillation.

— A ne peut être que le diméthyl-2-2-hexane, ou le diméthyl-2-4-hexane, ou le diméthyl-2-5-hexane.

— C ne peut être qu'un méthylheptane ou l'éthylhexane.

Ces derniers carbures ne peuvent être obtenus que par hydrogénolyse d'une liaison C-C tertiaire-secondaire des méthyléthylcyclopentanes et de l'isopropylcyclopentane, ou, ce qui est plus probable, par hydrogénolyse d'une liaison C-C bisecondaire du *n*-propyl-cyclopentane. L'hydrogénolyse de ce dernier carbure nous a d'ailleurs donné le groupe de pics C ; nous avons donc de fortes présomptions pour qu'il apparaisse, au moins comme intermédiaire, dans l'hydrogénolyse des tétraméthylcyclopentanes.

Dans les fractions supérieures, la multiplication du nombre des isomères ne nous permet pas d'appliquer la méthode décrite et pour les queues de distillation des hydrogénolysats sur platine et alumine des deux tétraméthylcyclopentanes, nous nous sommes borné à vérifier l'identité des pics obtenus. Certains de ces pics ont été également obtenus dans les queues de l'hydrogénolysat du triméthylcyclopentane sur platine-alumine à 10 p. 100 de platine.

Distillation. — La colonne utilisée pour les distillations de précision est une colonne à bande tournante Haage. La vitesse de distillation est de 1 à 2 cm³ à l'heure ; la rétention de 1,2 cm³.

Elle permet de séparer correctement, en une distillation, deux carbures bouillant à 7°-8° d'écart.

La distillation des mélanges complexes obtenus dans les hydrogénolyses des polyméthylcyclopentanes ne permet pas d'isoler des constituants purs, mais nous avons vu l'utilisation que l'on peut en tirer.

Combinée à la chromatographie, la distillation permet en outre de déterminer le rendement d'une telle hydrogénolyse ; on voit clairement la méthode suivie sur le tableau XXI. Les rendements des diverses hydrogénolyses sont portés dans le tableau XXII.

TABLEAU XXI

Détermination du rendement des transformations du tétraméthyl-1-1-2-4-cyclopentane sur $Pt\text{-}Al_2O_3$.
Exp. n° 8 du tableau XV.

Fractions	Masse	x p. 100	y p. 100	z p. 100
1 à 7	5	49	0	0
8	0,8	7,8	18 ± 1,2	1,4 ± 0,1
9	0,9	8,8	55 ± 4	4,9 ± 0,4
10	1,05	10,2	85 ± 7	8,5 ± 0,8
11	0,9	8,8	75 ± 6	6,6 ± 0,5
Résidu	1,6	15,4	50 ± 4,5	7,7 ± 0,7
				29,1 ± 2,5

x : masse de la fraction, exprimée en p. 100 de la masse totale de l'hydrogénolysat.
y : p. 100 de tétraméthylcyclopentane dans la fraction envisagée.
z : masse de tétraméthylcyclopentane dans la fraction envisagée, exprimée en p. 100 de la masse totale de l'hydrogénolysat. $z = x.y$, $dz/z = dy/y$, d'où $dz = z, dy/y = xdy$.

TABLEAU XXII

Rendement des transformations catalytiques des polyméthylcyclopentanes.

Exp. n°	Carbure	Catalysat	Rdt p. 100		
7	*(b)*	Pt 10 p. 100	85 ± 3		
8	*(b)*	Pt 10 p. 100	70 ± 3		
10	*(b)*	Al_2O_3	40 ± 4		
				p. 100 trans	p. 100 cis
13	*(c)*	Pt 10 p. 100	45 ± 3	71	29
14	*(c)*	Al_2O_3	22 ± 3	73	27

(b) Tétraméthyl-1-1-2-4-cyclopentane.
(c) Tétraméthyl-1-1-3-4-cyclopentane cis et trans dans les proportions 45/55. Dans le rendement des transformations du carbure *(c)*, il n'est pas tenu compte des isomères cis-trans.
Les numéros des essais correspondent à ceux du tableau XV.

II. — ANALYSE STRUCTURALE

Dans les hydrogénolyses de l'isocamphane et du camphane, on obtient un mélange complexe de carbures aliphatiques, cyclopentaniques et bicycliques, cyclohexaniques et aromatiques.

Nous avons cherché à séparer ce mélange en deux grands groupes : carbures aromatiques et carbures cyclohexaniques ; mélange de carbures aliphatiques, bicycliques, cyclopentaniques (A-B-C).

1) **Obtention et analyse du mélange A-B-C.** — La déshydrogénation sélective selon Zelinskii ([83]) sur platine-alumine à 320° ou 350° et l'élimination des aromatiques formés par l'oléum à 20 p. 100 ont été utilisées pour séparer les carbures cyclohexaniques, du reste du catalysat.

Les fractions moyennes de distillation du mélange A-B-C restant correspondent aux carbures monocycliques. Leurs constantes sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU XXIII

Constantes physiques des fractions de carbures obtenues dans l'hydrogénolyse de l'isocamphane.

PE	n_D^{20}	M	d_{17}	C p. 100	H p. 100
Fractions correspondant aux cyclopentanes en C 9 dans le catalysat sur nickel					
130-143	1,4325	124	0,8000	85,63	14,48
138-143	1,4312	127		86,15	14,19
143-149	1,4359	128		86,24	13,97
140-147	1,4418	129			
Fractions correspondant aux cyclopentanes en C 10 dans le catalysat sur platine					
145-154	1,4342	132	0,7974	86,17	14,15
146-154	1,4300	137	0,7815	85,65	14,34
149-154	1,4328	135	0,7923	85,53	14,32

Naphtènes théorie : C. p. 100 = 85,63 ; H p. 100 = 14,37.
Bicycliques théorie : C p. 100 = 86,87 ; H p. 100 = 13,13.

2) **Déshydrogénation à 350° des carbures cyclohexaniques obtenus dans l'hydrogénolyse de l'isocamphane sur platine.** — On élimine les queues de distillation après chaque déshydrogénation. Malgré cette précaution, le catalyseur est empoisonné et doit être régénéré après chaque passe. Après deux passes à 350°, le catalysat peut être considéré comme totalement déshydrogéné ; une troisième déshydrogénation donne en effet moins de 0,6 p. 100 de transformation.

([83]) J. E. GERMAIN, *Thèse*, 1952, Paris.

La détermination par le volume de gaz recueilli du pourcentage de cyclohexaniques contenus dans le mélange coïncide avec l'analyse à la chromatographie.

La déshydrogénation des produits d'hydrogénolyse du camphane est très faible : moins de 3,5 p. 100 d'aromatiques sur platine, moins de 5 p. 100 sur nickel.

3) **Séparation des aromatiques par chromatographie.** — Les aromatiques sont séparés du reste du catalysat par chromatographie frontale sur 10 fois leur poids de silice 80-100 meshs dans l'appareil décrit, par ailleurs ([84]) ; le méthanol sert d'éluant.

Dans le cas des aromatiques que nous obtenons (tri- et tétraméthylbenzènes) la pression d'azote ne peut être utilisée, et, même sans pression, la séparation n'est qu'imparfaite ; on effectue plusieurs chromatographies successives jusqu'à obtention des aromatiques purs (ils sont jugés tels quand l'indice dépasse 1,50).

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Ce travail nous permet de tirer des conclusions dans deux domaines différents : celui de l'hydrogénolyse et celui de la théorie des catalyseurs platine-alumine.

1) Nous avons pu montrer que la réaction d'hydrogénolyse des carbures cyclopentaniques était beaucoup plus complexe que ne le laissaient prévoir les travaux antérieurs sur ce sujet.

a) Les vitesses relatives de coupures des diverses liaisons C-C, tertiaires-secondaires et bisecondaires, et, par suite, la composition de l'hydrogénolysat, varient considérablement avec les conditions expérimentales (pression initiale d'hydrogène, température de réaction, concentration du platine sur le support).

b) Dans le cas où le carbure soumis à l'hydrogénolyse comporte plus de deux substituants sur le cycle, il se produit, en même temps que la réaction principale d'hydrogénolyse, des réactions de déméthylation et d'isomérisation.

2) Du point de vue de la théorie de la catalyse, notre travail permet de souligner les deux faits suivants :

a) La variation des rapports des vitesses de coupures des liaisons C-C tertiaires-secondaires et bisecondaires paraît liée à certaines caractéristiques physiques du platine sur le support et, par suite, peut servir

([84]) *Sciences of Petroleum*, vol. V, Part. I, Oxord, 1950, p. 133.

de base à une méthode d'étude des catalyseurs platine alumine ; une telle méthode semble s'avérer supérieure à celle utilisant la variation de la vitesse de réaction.

b) Les réactions de déméthylation et d'isomérisation, qui se produisent sur le support seul, sont beaucoup plus importantes sur un catalyseur comportant aussi un métal. Cet effet promoteur du métal nous semble devoir constituer une voie d'accès à l'étude, par des moyens chimiques, des catalyseurs bifonctionnels du type platine sur alumine.

Extinctio meter

EXTINCTIOMÈTRE

Le nouveau spectrophotomètre universel

Service très simple et rapide
Lecture directe
Haute précision
Cet appareil est rendu universel par l'adjonction d'un grand nombre d'accessoires pouvant être fournis séparément.

DEMANDEZ LE PROSPECTUS DÉTAILLÉ

Exportation :

METRIMPEX
Société Hongroise
pour le Commerce Extérieur d'Instruments
Lettres : BUDAPEST, 62, B. P. 202, Hongrie
Télégrammes : INSTRUMENT BUDAPEST

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3379, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4085. — 5-1960.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA FORMATION ET DE LA DÉCOMPOSITION DE L'EAU OXYGÉNÉE PAR LES RAYONS γ DE ^{60}Co ET α DE ^{210}Po (*)

Par Anne-Marie KOULKÈS-PUJO

INTRODUCTION

Plus d'un demi-siècle s'est écoulé depuis les premières observations faites par M. Giesel (52) en 1900 et N. Ramsay (106) en 1907 sur la décomposition de l'eau par les sels de radium. C'est en 1909, que A. Debierne (32) a le premier mis en évidence cette radiolyse de l'eau par les rayons β et γ du radium, sans contact entre le sel actif et l'eau. La même année, M. Kernbaum (84) également au laboratoire de Marie Curie, a constaté la formation de l'eau oxygénée.

Depuis cette époque, de nombreux travaux ont été entrepris dans ce domaine et le problème de la transformation chimique de solutions aqueuses sous l'effet des rayonnements est largement traité dans la littérature scientifique.

Bien des questions fondamentales qui ont longtemps préoccupé les chercheurs paraissent maintenant en voie d'être résolues ; ainsi l'on a toute raison de penser que les réactions qui peuvent se produire par irradiation de solutions aqueuses, s'effectuent par des intermédiaires formés à partir de l'eau, les radicaux H et OH et le radical HO_2, en présence d'air (3) (17) (25) (26) (133).

On admet d'autre part, avec A. Allen (3), que les radicaux H et OH produits par radiolyse de l'eau se recombinent en partie dans les grappes d'ionisation situées sur les trajectoires des électrons de recul, en formant les produits moléculaires H_2 et H_2O_2 ; les atomes H et les

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.

radicaux OH non combinés diffusent dans la solution où ils pourront contribuer à des réactions chimiques.

Il semblerait donc qu'une étude supplémentaire sur l'un des produits de base, l'eau oxygénée, ne puisse apporter rien de bien nouveau aux concepts que l'on a de cette question. Toutefois, si l'on examine de plus près la littérature sur la radiolyse de l'eau, on s'aperçoit que de nombreux points restent encore à éclaircir vu la divergence des résultats expérimentaux, et que certains problèmes n'ont pas été examinés du tout.

C'est ainsi qu'une question telle que *l'influence du* p*H* sur la formation de l'eau oxygénée n'a pas été traitée systématiquement. On trouve de nombreux travaux sur l'irradiation aux rayons γ de ^{60}Co de solutions de H_2SO_4 0,8 N, de l'eau pure, mais très peu aux *p*H intermédiaires et encore moins en milieu alcalin.

— Fricke (44), un pionnier de la chimie des radiations, est un des rares auteurs s'intéressant à cette question qui se soit préoccupé de chercher une loi relative à la variation de la quantité de H_2O_2 formée par irradiation avec des rayons X, en fonction du *p*H mais en utilisant des solutions tamponnées dans certains domaines. Plus tard, Bonet-Maury et Lefort (15) ont confirmé ses résultats.

— Quant à la formation de l'eau oxygénée par les rayons α, notamment ceux de ^{210}Po, elle a été étudiée systématiquement en milieu acide par Mme Anta (10) et dernièrement par Erschova (40). En milieu neutre, Lefort (88) signale qu'avec les rayons α du radon, il n'y a pas de différence entre les milieux acide et neutre. En milieu alcalin, on ignore tout sur la question.

D'autre part, la *dissociation ionique des radicaux et molécules* en solution aqueuse et en fonction du *p*H, afin d'établir les schémas des réactions, a été rarement invoquée.

— Cependant, J. Weiss (134), dès 1935, avait déjà envisagé la dissociation du radical HO_2, dans l'étude de ce radical en solution aqueuse. Plusieurs auteurs ont repris cette idée en chimie des radiations et en particulier M. Ebert et J. Boag (38) qui en 1952, ont essayé de différencier les réactions du radical HO_2 de celles de ses ions : H^+ et O_2^-. La valeur de son *p*K se situerait entre 2 et 3 selon M. Evans (42). Quant à l'eau oxygénée, on sait depuis longtemps que c'est un acide très faible et Joyner (82) en 1912, a donné une valeur de sa constante de dissociation. Dernièrement, Evans et Uri (43) l'ont précisée et donnent à son *p*K la valeur de 11,75. En ce qui concerne le radical OH, J. Weiss (135) a suggéré qu'il pouvait également se dissocier mais n'a pas donné l'ordre de grandeur de son *p*K. E. Hart et al. (54) (65) (69) le situent autour de 9.

— Dernièrement, M. Haissinsky (59) (60) a fait le point de la question et a attiré l'attention sur l'importance que présentent les réactions ioniques par rapport aux réactions radicalaires dans le cadre de la

chimie des radiations. L'auteur a surtout souligné le fait qu'un simple transfert de charge est plus probable qu'une rupture de liaison et *a fortiori* qu'une réaction impliquant une répulsion électrostatique.

La question qui se pose alors est de savoir à quel stade le *p*H influence les dissociations ioniques des radicaux et molécules, c'est-à-dire à quel moment les ions H^+ et OH^- ont-ils une action sur la décomposition radiolytique de l'eau : peuvent-ils intervenir dès l'acte primaire c'est à-dire sur la formation des radicaux ou de leurs parents, les ions H_2O^+ et les électrons, ou sur les radicaux alors qu'ils sont encore dans les grappes d'ionisation, ou bien seulement après la diffusion des produits formés.

Que les produits diffusés soient influencés par le *p*H, on le conçoit aisément, ceci étant un cas classique de cinétique homogène.

Quant à l'effet que peut avoir le *p*H sur les radicaux non encore diffusés, l'étude de Hart (66) sur l'irradiation de solutions d'acide formique en présence d'oxygène, l'a mis en évidence par la variation du rendement en H_2O_2 avec l'acidité du milieu. Le mécanisme de cette influence du *p*H à l'intérieur des grappes d'ionisation n'est cependant pas encore suffisamment élucidé. Plusieurs éventualités peuvent être envisagées sur l'action de ces ions. Par exemple, ceux-ci peuvent réagir :

— soit comme n'importe quel autre ion, par compétition avec les réactions de recombinaison des radicaux entre eux,

— soit par des réactions d'équilibre comme le suggèrent E. Hayon et J. Weiss (70), en admettant pour le milieu acide :

$$H_2O^+ \rightleftarrows H^+ + OH$$

et probablement pour le milieu alcalin :

$$H_2O^- \rightleftarrows OH^- + H.$$

La troisième possibilité de l'action du *p*H concerne son influence sur les parents des radicaux, les ions H_2O^+ et les électrons. D'après J. Weiss, l'instigateur de cette théorie (70) (137), l'augmentation des rendements radicalaires qui a été observée en solutions acides par comparaison avec les solutions neutres, peut être due en particulier à une réaction entre les ions H_2O^- et les protons hydratés selon :

$$H_3O^+ + H_2O^- \rightarrow 2H_2O + H$$

ce qui empêcherait la recombinaison entre deux ions primaires de même nature.

Un autre facteur particulièrement important concernant la formation de l'eau oxygénée, est l'*influence prépondérante de l'oxygène*. En effet, l'oxygène réagit facilement avec les atomes H (111) et

conduit à la formation du radical HO_2, puis de H_2O_2 par recombinaison de deux de ces radicaux.

En absence d'oxygène, différents auteurs ont constaté que les produits de radiolyse de l'eau, H_2O_2 et H_2, susceptibles de se former par l'action des rayons γ ou X sur l'eau ou les solutions de H_2SO_4, ne peuvent être détectés (47). On admet que ces produits se forment, mais qu'il s'établit un état stationnaire extrêmement bas (3) : ils sont détruits dès leur création par les radicaux H et OH suivant les principales réactions inverses :

$$H_2O_2 + H \rightarrow OH + H_2O$$
$$H_2 + OH \rightarrow H + H_2O$$
$$H + OH \rightarrow H_2O$$

ce qui se ramène à une recombinaison des radicaux H et OH.

On devrait pouvoir détecter H_2 et H_2O_2, s'il était possible de les protéger contre l'action des radicaux H et OH par un soluté, à condition que celui-ci ne réagisse pas avec ces « produits moléculaires ». C'est ce que Hochanadel (73) a réalisé en irradiant des solutions de KBr en absence d'air. Cet halogénure est particulièrement intéressant pour plusieurs raisons :

1° Il n'est pas altéré par irradiation (en concentration inférieure à 1 M).

2° Il se comporte différemment suivant la présence ou l'absence d'oxygène. En présence de KBr, en milieu désaéré, J. C. Hochanadel (73) constate la formation de H_2O_2 et de H_2 (effet protecteur) ; par contre, en présence d'air, T. Sworski (119) montre que le rendement en H_2O_2 diminue (effet inhibiteur).

En présence d'air, le chlorure de potassium joue un rôle analogue à celui du bromure, mais avec quelques particularités (120). En absence d'air, l'influence du chlorure n'a pas été étudiée.

En ce qui concerne les iodures, le cas est différent, car ils sont oxydés par le rayonnement et de l'iode se dégage (58).

Sans entrer ici dans le détail de l'action de ces solutés, nous voulions signaler l'intérêt qu'ils présentent, car de tels composés sont naturellement utiles pour dégager les faits saillants de la radiolyse de l'eau, surtout pour ce qui est de l'étude de la formation de l'eau oxygénée qui se trouve être ainsi facilitée. En effet, ce sont les meilleurs capteurs connus de radicaux OH, les bromures étant encore plus efficaces que les chlorures (la vitesse absolue de la réaction de Cl^- avec OH est de 4.10^9 l.mole^{-1} sec^{-1}, celle de Br^- avec OH est de $1{,}6.10^{10}$, d'après M. Burton et K. Kurien (18)) et leur présence réduit les probabilités de réaction de toute entité et notamment de H_2O_2 et de H_2, avec ces radicaux.

Les problèmes qui viennent d'être évoqués montrent la pluralité des

questions concernant la formation de l'eau oxygénée. Il va de soi qu'elles ne peuvent être résolues d'une façon satisfaisante sans l'étude de la radiolyse de solutions d'eau oxygénée elle-même. On sait que celle-ci se décompose sous l'effet du rayonnement mais là aussi, les résultats sont discordants et plusieurs questions ont été peu étudiées, par exemple l'influence du *p*H du milieu.

Nous nous sommes donc attachée à élucider quelques-uns de ces problèmes et principalement l'influence du *p*H, notamment des *p*H élevés, sur la formation et la décomposition de l'eau oxygénée. Ensuite, nous avons cherché à établir le mode d'interaction de solutés tels que les chlorures. Nous présenterons tout d'abord les résultats expérimentaux obtenus soit en présence, soit en absence d'air avec les rayons γ de ^{60}Co.

Nous avons ensuite étudié l'action des rayons α sur l'eau en milieu alcalin et en présence d'air, soit avec une source homogène (polonium dissous), soit avec une source extérieure à la solution.

Nous comparerons enfin, nos résultats à ceux des autres auteurs et nous essaierons d'en donner une interprétation susceptible de coordonner l'ensemble des travaux connus à l'heure actuelle sur les questions abordées.

CHAPITRE PREMIER

Conditions et résultats expérimentaux.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

I. **Préparation des solutions.** — La sensibilité de l'eau oxygénée à la moindre trace de nombreuses impuretés souvent mal définies rend les conditions expérimentales très délicates et pour cela des règles très strictes de nettoyage des récipients doivent être observées. Pour la préparation des solutions, on a utilisé l'eau tridistillée au laboratoire. Cette eau, de résistance 10^6 ohms environ, est portée à l'ébullition dans un Erlenmayer fermé par un bouchon rodé qui est surmonté par une valve de Bunsen. L'anhydride carbonique est pratiquement éliminé et les mesures de résistance de l'eau ont donné une valeur de $1{,}2 . 10^6$ ohms.

Les solutions acides sont préparées à partir de H_2SO_4 RP Prolabo, les solutions alcalines avec de la soude RP de Merck contenant moins de 1 p. 100 de Na_2CO_3 et 0,0005 p. 100 de fer. Le chlorure de sodium utilisé est également un produit Merck.

Les solutions d'eau oxygénée sont obtenues de trois façons, suivant le pH de leur utilisation.

Pour les pH très élevés ($\simeq$ 14), on irradie aux rayons γ des solutions de NaOH de pH 13. Aux solutions d'eau oxygénée obtenues, on ajoute les quantités appropriées de NaOH pour ajuster le pH à la valeur désirée. Pour des solutions neutres, on a utilisé de l'eau oxygénée préparée par électrolyse dans une cellule avec cathode en Pd, mise au point par G. Parravano (103) et que J. Pucheault (61) avait déjà utilisé dans notre laboratoire. J'ai modifié l'appareil en utilisant deux cellules de type F. Joliot (80) accolées par une séparation en palladium. Ce montage a l'avantage d'éviter toute contamination des solutions par des joints de caoutchouc et, d'autre part, assure une meilleure étanchéité de la cellule.

Le principe de ce mode opératoire est le suivant : dans une cellule à deux compartiments séparés par une feuille de Pd de 5/100 à 7/100 d'épaisseur qui sert de cathode, on met d'un côté une solution 0,1 N en H_2SO_4 et de l'autre de l'eau tridistillée où barbote un faible courant de O_2. Du côté acide, on place une électrode en platine qui servira d'anode et on électrolyse la solution pendant 3 heures avec une densité de courant de 8,4 mA.cm^{-2}. L'hydrogène qui se dégage à la cathode diffuse à l'état atomique à travers sa surface et arrive dans le deuxième compartiment contenant de l'eau. Grâce à l'oxygène présent, il se forme H_2O_2 par l'intermédiaire du radical HO_2. Malheureusement, la concentration en H_2O_2 obtenue dans ce cas est peu élevée et dépend de l'acidité de la solution. Dans le cas de l'eau neutre, on arrive à préparer de cette façon de l'eau oxygénée de concentration légèrement supérieure à 10^{-3} M.

Pour les fortes concentrations, on a redistillé sous vide l'eau oxygénée Merck, bien qu'en principe celle-ci ne contienne pas de stabilisant. La distillation est conduite selon la méthode préconisée par E. Hart et al. (68).

II. **Conditions d'irradiation.** — Les irradiations ont été effectuées entre 16° et 20°, soit dans des tubes en verre pyrex, soit dans des tubes en quartz. En absence d'air, les irradiations ont été faites dans des ampoules scellées qui ont déjà été décrites par ailleurs (21).

A. Irradiation aux rayons γ de ^{60}Co. — Les sources de RdCo utilisées, soit de 90, soit de 40 curies, donnent des intensités respectivement de 6.10^{18} et $1{,}07.10^{18}$ eV.h^{-1}.cm^{-3} pour la première source et de $0{,}85\ 10^{18}$ eV.h^{-1}.cm^{-3} pour la deuxième.

Le dispositif de celle-ci a été conçu par Mme Vermeil et M. Lefort (132) pour permettre d'irradier de gros volumes de liquides ce qui a l'avantage, en particulier, de pouvoir obtenir de grandes quantités de gaz dans le cas de faibles rendements en prdouits gazeux, tout en irradiant

avec de faibles doses. Je l'ai utilisée pour déterminer le rendement initial en H_2 qui, comme on le sait, n'est pas influencé par un changement d'intensité d'irradiation. En ce qui concerne la technique d'irradiation, on introduit dans le puits ménagé dans la protection de Pb, un cylindre en matière plastique, afcodur, ouvert aux deux extrémités, dans lequel à 1,5 cm du bas est creusée une gorge où vient se loger une rondelle en afcodur qui maintiendra le ballon d'irradiation. Ce ballon d'une capacité de 250 cm^3 est rempli de 50 ou 100 cm^3 de liquide à irradier. Il est muni de deux tubulures : une centrale, surmontée d'un tube de 14 mm de diamètre et une latérale de 1 cm de diamètre à laquelle est soudé un tube appelé couramment « queue de cochon ». On fait le vide par la tubulure centrale après l'avoir soudée au banc de dégazage. L'analyse des gaz formés par irradiation est effectuée après soudure de la « queue de cochon » à un tube dans lequel se trouve une masselotte destinée à casser la pointe intérieure et libérer ainsi les gaz.

Le ballon d'irradiation ne comporte ainsi ni rodage, ni robinet dont la graisse au voisinage de la solution à irradier pourrait être nuisible.

L'énergie du rayonnement γ a été mesurée par dosimétrie chimique à l'aide du sel de Mohr, dont le rendement d'oxydation G, pour 100 eV d'énergie absorbée, est maintenant admis comme étant égal à 15,5 en milieu H_2SO_4 0,8 N.

B. **Irradiations aux rayons α de ^{210}Po.** — 1) Source a l'état dissous. — Le polonium utilisé est celui fourni, en solution nitrique, par le Service des Isotopes du Centre Atomique de Amersham (Angleterre). On effectue le test de pureté suivant la méthode mise au point par Mme Anta (62). Il consiste, après avoir évaporé à sec la solution nitrique et avoir dissous le polonium (0,3 à 0,5 millicurie) dans une solution 0,8 N en H_2SO_4, à mesurer H_2O_2, H_2 et O_2 formés par irradiation sous vide. Le critère de pureté est basé sur la mesure des rendements initiaux G_i en H_2O_2 et H_2 qui doivent être respectivement égaux à 0,95 et 1,7.

Pour réaliser les irradiations en solution de NaOH, la solution nitrique de polonium de départ est alors évaporée à sec et reprise par une solution de NaOH en quantité calculée pour obtenir des solutions contenant 9 millicuries de ^{210}Po dans 8 g de solution, ce qui correspond à une intensité de $0{,}78 . 10^{18}$ eV/g. Les irradiations ont été effectuées dans des tubes de quartz.

Mesure de l'activité de la solution. — Pour des solutions peu actives et après les dilutions nécessaires, on a utilisé la méthode électrométrique au moyen d'un électromètre à quadrants du type Curie-Debierne ; pour des solutions d'activité assez importante, on a utilisé le dispositif réalisé au Commissariat à l'Energie Atomique par M. Grimberg et Engelman et qui est basé sur l'amplification électrique du courant créé par les particules α dans une chambre d'ionisation, au moyen d'un

amplificateur à courant continu. Par exemple, une activité de 27,5 u.e.s. correspond à une différence de potentiel de 1 V.

2) Source extérieure a la solution. — Cette méthode a l'avantage de ne pas introduire d'impuretés dans la solution à irradier, ce qui est particulièrement important quand on n'est pas sûr de la pureté du polonium.

On commence par déposer électrolytiquement le polonium sur une cathode de platine, dans une cellule du type Joliot modifiée par M. Haïssinsky et Danon (63), à partir d'une solution 0,1 N en NO_3H contenant environ 18 millicuries de polonium (1,72 u. e. s./mg). Après 5 heures d'électrolyse, il reste 0,5 u. e. s./mg dans la solution et après 24 heures, la solution est épuisée. On lave la plaque de platine et on la sèche avec du papier Joseph.

Le dépôt étant obtenu, nous avons fait réaliser à l'atelier du laboratoire, un système d'irradiation inspiré de celui de N. Miller et Wilkinson (99). Il doit être pratique et permettre de réaliser des irradiations dans des conditions où l'on peut considérer l'énergie des particules α comme inchangée, c'est-à-dire que la source doit être le plus près possible de la solution à irradier.

Le dispositif consiste en une boîte munie d'un couvercle en chlorure de polyvinyle, perforé de deux tubulures où pourra être introduite une circulation d'air. Dans cette boîte viennent se loger exactement de petits cristallisoirs en verre où l'on place 5 cm^3 de liquide à irradier (hauteur du liquide : 1,4 mm). Le couvercle de la boîte est muni de huit traits de repère de sorte qu'après étalonnage, on peut se placer à une distance réglable de la surface du liquide. Il se visse dans le corps de la boîte avec un pas de vis de 2 mm et l'on peut estimer ainsi un déplacement de 0,25 mm entre chaque trait de repère. La plaque de platine où le polonium a été déposé, est fixée dans un encastrement d'un diamètre égal à celui de la surface de Po.

Avec ce dispositif, le polonium n'est pas en contact avec la solution et on ne doit pas trouver d'activité dans la solution, ce que nous avons vérifié par irradiation d'eau neutre dans les conditions habituelles de géométrie.

III. **Méthodes d'analyse.** — Elles consistent principalement en dosage de H_2O_2 et des gaz formés par irradiation, soit H_2 et O_2. Nous avons été conduite également à doser les nitrites, les nitrates et le chlore à l'état dissous. Le pH des solutions a été mesuré à l'électrode à hydrogène ou, pour les solutions concentrées en acide ou en soude, évalué d'après le titre de la solution.

Dosage de l'eau oxygénée. — Suivant la quantité d'eau oxygénée à mesurer et le pH du milieu, on a utilisé différentes méthodes de dosage.

a) Cérimétrie. — La technique de ce dosage est celle de H. Willard et P. Young (142).

b) Méthode de Ghormley. — Cette méthode (4) est basée sur l'oxydation de l'ion I^- par H_2O_2 en milieu tamponné. L'absorption de I_3^- est mesurée à 352 mμ par spectrophotométrie. Le coefficient d'extinction moléculaire est de 26 100 $l.mole^{-1}.cm^{-1}$.

c) Méthode spectrophotométrique de dosage en retour de Ce^{4+} (120). — Cette méthode est surtout pratique pour mesurer de faibles quantités de H_2O_2 en milieu acide, où la méthode de Ghormley ne peut être appliquée qu'apres neutralisation de la solution.

Dosage du chlore. — Le dosage du chlore à l'état dissous est effectué par l'*o*-tolidine suivant la méthode préconisée par Snell (115).

Analyses de gaz. — La méthode employée basée sur la diffusion de H_2 à travers un four à palladium porté à 300° est celle déjà décrite par Cottin (21) et Lefort et Haïssinsky (91). Les gaz mesurés sont H_2 et O_2.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Effet du rayonnement γ de ^{60}Co.

A. **En présence d'air.** — 1. **Eau en milieu acide, neutre et alcalin.** — Nous avons mesuré la quantité d'eau oxygénée formée en fonction de la dose pour des *p*H compris entre 0,3 et 6 et entre 11 et 14, pour des doses allant au moins jusqu'à 120.10^{18} $eV.cm^{-3}$.

Les courbes sont tangentes entre elles à l'origine et ne permettent pas de distinguer de différences dans le rendement initial. Néanmoins, à partir d'une dose de l'ordre de 5.10^{18} $eV.cm^{-3}$, on peut les grouper en trois familles suivant le *p*H, d'après la pente et leur tangente à l'origine : une famille pour les *p*H compris entre 0 et 3, une autre pour la zone de *p*H 11-13 et une troisième pour la zone de *p*H 13-14.

L'indétermination dans le rendement initial peut être due partiellement au manque de sensibilité de la méthode de dosage, aussi l'étude du rendement initial a été spécialement reprise avec des doses faibles d'irradiation et en utilisant des méthodes de dosage adaptées aux faibles concentrations en H_2O_2 et aux *p*H étudiés. On peut ainsi différencier les courbes de chacune des trois familles.

Plusieurs auteurs ont étudié le rendement initial en H_2O_2, mais il y a une grande dispersion des résultats expérimentaux, en partie due aux différences des conditions expérimentales et en partie au sens que l'on

attache à ce terme. Nous examinerons l'échelle de ces variations et les causes qu'on leur attribue, dans le chapitre III, mais d'ores et déjà, nous allons situer les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons déterminé le rendement initial.

Avec la source de ^{60}Co utilisée, pour une intensité d'énergie de $5,5 . 10^{18}$ $eV . cm^{-3} . h^{-1}$, le temps minimum d'irradiation doit être de l'ordre de 5 minutes (dose $0,45 . 10^{18}$ $eV . cm^{-3}$) pour ne pas faire une erreur sur le temps de plus de 2 à 3 p. 100. Nous admettrons donc que du temps $t = 0$ au $t = 5$ minutes, le nombre de molécules H_2O_2 formées est proportionnel à la dose.

1° Rendement initial de formation de l'eau oxygénée. — a) *Milieu acide et neutre.* — Nous avons déterminé le rendement initial de formation de l'eau oxygénée, en milieu H_2SO_4 et neutre pour les

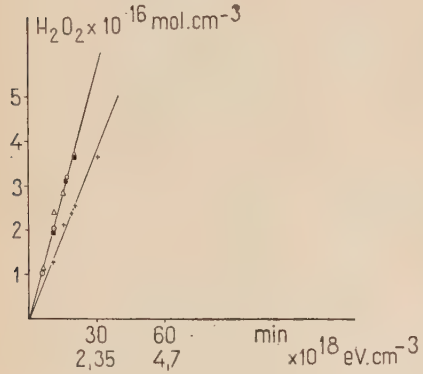


Fig. 1. — Détermination du rendement initial de formation de l'eau oxygénée en milieu sulfurique, aux pH : 0,3, 1,2, 1,75 et 3,1.

pH 0,3, 1, 1,75, 3,1, 6, en faisant toutefois les réserves signalées précédemment. Les droites de la figure 1 qui représentent les quantités de H_2O_2 formées en fonction de la dose, ont une pente constante pour des pH compris entre 0 et 1,75 ; par contre, à pH 3,1, elle a nettement diminué.

Il est à remarquer que la valeur du rendement initial que j'ai trouvée en milieu neutre est peu différente de celle d'Allen (1,23) déterminée pourtant dans des conditions différentes d'énergie absorbée.

b) *Milieu alcalin.* — La courbe représentant les valeurs de G_i en fonction du pH est tracée sur la figure 2. En milieu alcalin, on constate que le rendement initial est sensiblement constant de pH 10,5 à 13. A partir de cette valeur, il commence à décroître rapidement, si bien que l'on pourrait penser qu'il existe une concentration de NaOH pour laquelle l'eau oxygénée ne se forme plus. J'ai irradié une solution de NaOH 3,74 N : il se forme toujours H_2O_2, mais l'état d'équilibre radio-

chimique est très vite atteint et il est très bas (la quantité maximum trouvée est de l'ordre de 5.10^{18} éq.cm^{-3}).

Comme on le voit sur cette figure, les variations du rendement initial en fonction du *p*H sont en accord avec l'étude effectuée d'abord par Fricke (44), ensuite par Bonet Maury et Lefort (15) dans la zone de *p*H 0-12. Dans la zone de *p*H 6-10, nous avons reproduit en pointillés

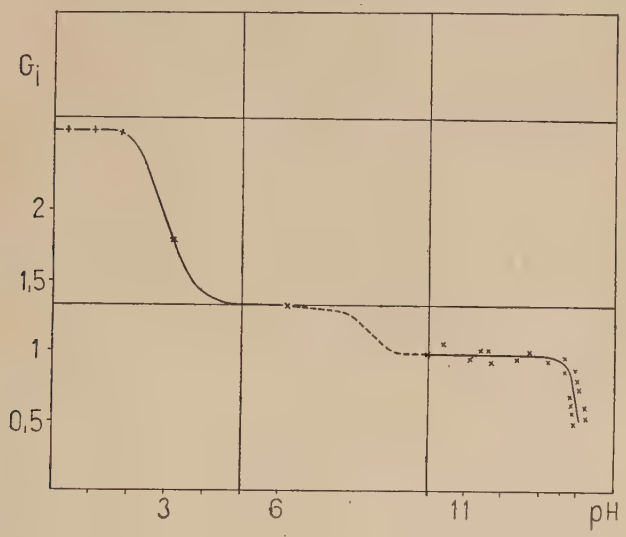


Fig. 2. — Variation du rendement initial de formation de H_2O_2, en fonction du *p*H.

les valeurs du rendement initial obtenues par ces auteurs en présence de tampons. Leurs valeurs accusent une discontinuité entre *p*H 8 et 9 que nous n'avons pas pu étudier en solution non tamponnée. Nous avons seulement constaté une diminution du rendement en H_2O_2 à *p*H 10 et au-delà, par rapport à celui mesuré à *p*H 6.

En résumé, par l'étude de la variation du rendement initial en fonction du *p*H, on constate que la formation de l'eau oxygénée subit des changements brusques entre *p*H 2 et 3 et entre *p*H 13 et 14.

2° Eau oxygénée formée pour une dose donnée. — Les courbes représentant la quantité d'eau oxygénée formée en fonction de la dose s'infléchissent avec l'augmentation de celle-ci et présentent un palier variable suivant le *p*H. De plus, elles se différencient d'autant plus que la dose d'irradiation augmente. Par exemple, dans la famille des courbes (*p*H compris entre 10,5 et 13) où le rendement initial est constant,

on peut constater que l'état d'équilibre est plus élevé à pH 12 et 13 qu'à pH 10,5.

C'est pour cela que nous avons comparé les quantités de H_2O_2 formées aux différents pH pour une dose de $85 . 10^{18}$ eV.cm^{-3} pour laquelle en milieu alcalin, neutre ou peu acide, l'état stationnaire est déjà atteint ; par contre, en milieu acide, entre pH 0,3 et 2,7, il n'est pas encore atteint, mais les phénomènes décrits plus loin sont qualitativement les mêmes à n'importe quelle dose supérieure à $5 . 10^{18}$ eV.cm^{-3}.

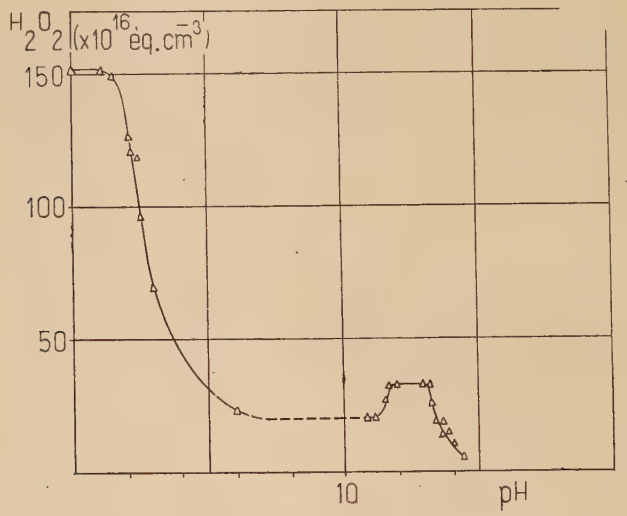


Fig. 3. — Quantité d'eau oxygénée formée, pour une dose donnée, en fonction du pH.

L'ensemble des résultats est porté sur la figure 3. Quand le pH varie de 0,3 à 1,6, la quantité d'eau oxygénée formée Q décroît légèrement. On constate ensuite, qu'à partir d'un pH voisin de 2, elle décroît rapidement puis se stabilise aux environs de pH 3,5 jusqu'à pH $\simeq$ 6. Entre pH 11 et 12 elle augmente à nouveau, ne varie pas entre pH 12 et 13 mais par contre, entre pH 13 et 14, la quantité de H_2O_2 décroît à nouveau très rapidement.

En résumé, si l'on compare les résultats trouvés pour le rendement initial et une dose donnée, on voit que dans les deux cas, il y a une chute entre pH 2 et 3 et entre pH 13 et 14. L'augmentation de la quantité de H_2O_2 formée entre pH 11 et 12 est constatée seulement à partir d'une certaine dose et non dans la détermination du rendement initial, ce qui permet d'admettre que dans cette zone, le pH joue seulement sur

les réactions de décomposition de l'eau oxygénée. Quant à la chute dans la quantité d'eau oxygénée formée à *p*H 13,35, on pouvait supposer qu'elle était due à la décomposition thermique de H_2O_2 en ce milieu. C'est pourquoi la cinétique de la réaction a été étudiée en tenant compte de la décomposition thermique.

Cinétique de formation de l'eau oxygénée par irradiation. — La quantité d'eau oxygénée formée par irradiation est la résultante de trois phénomènes : formation par les radicaux libres ; décomposition radiolytique ; décomposition thermique.

Pour une intensité constante donnée, on peut écrire que la vitesse de formation de l'eau oxygénée est constante et que la vitesse globale est égale à cette vitesse diminuée de la vitesse de décomposition, soit :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 - k'x$$

(si la réaction est du premier ordre) avec :

k_1 = constante de vitesse de formation,
$k' = k_2 + k_3$,
k_2 = constante de vitesse de décomposition radiolytique,
k_3 = constante de vitesse de décomposition thermique.

En intégrant on trouve :

$$x = \frac{k_1}{k'}(1 - e^{-k't}) + x_0 e^{-k't}. \qquad (A)$$

Or, à l'équilibre, la vitesse globale de la réaction est nulle et :

$$k_1 = k'x_e$$

avec x_e = concentration à l'équilibre.

Par suite, l'équation générale peut se mettre sous la forme :

$$x = x_e(1 - e^{-k't}) + x_0 e^{-k't}.$$

On en déduit :

$$k't = \text{Log}\,(x_0 - x_e) - \text{Log}\,(x - x_e). \qquad (1)$$

En ce qui concerne la décomposition thermique de H_2O_2 à *p*H 14, on a constaté que c'est une fonction exponentielle du temps, de la forme :

$$x = 16.e^{-0.028t}$$

t étant exprimé en heure.

Expérimentalement à *p*H 14, on a :

$$x_e = \frac{k_1}{k'} = 12.10^{16} \text{ éq.cm}^{-3}.$$

Or, k_3 est égal à 0,028 et $k_1 = 3,4$; on en déduit $k_2 = 0,25$ et par

suite la quantité de H_2O_2 formée à l'équilibre, si la décomposition thermique de l'eau oxygénée n'intervenait pas, soit :

$$\frac{k_1}{k_2} = 13.10^{16} \text{ éq.cm}^{-3}.$$

Cette valeur est pratiquement équivalente à celle trouvée par l'expérience et on ne peut donc pas attribuer la chute dans la formation de l'eau oxygénée entre *p*H 13 et 14 uniquement à la décomposition thermique; il semble vraisemblable d'y trouver l'indication d'un changement dans la formation de l'eau oxygénée, cette diminution se manifestant dans la détermination du rendement initial.

II. Irradiations de solutions aqueuses d'eau oxygénée. — Comme nous l'avons vu, l'étude de la formation de l'eau oxygénée en fonction de la dose se complique de réactions de décomposition et il était d'un intérêt certain de savoir la part que jouent ces réactions, surtout aux brusques changements de *p*H.

Pour cela, nous avons étudié la décomposition de solutions d'eau oxygénée par les rayons γ en fonction de l'acidité du milieu et nous avons cherché à établir dans les différents cas, l'ordre de la réaction et par là même les constantes de vitesse. Des essais à intensité variable ont été également effectués.

1° Milieu alcalin. — On a déterminé la constante de vitesse de décomposition de H_2O_2 pour des concentrations voisines du palier d'équilibre à savoir : 6.10^{16} mol/cm^3 pour *p*H 14 ; 16.10^{16} mol/cm^3 pour *p*H 13 ; 10.10^{16} mol/cm^3 pour *p*H 11.

En général, la concentration en H_2O_2 utilisée a varié de $9{,}5.10^{16}$ à 40.10^{16} mol/cm^3, soit de $1{,}5.10^{-4}$ à $0{,}65.10^{-3}$ M. Dans toutes ces expériences l'intensité d'irradiation est la même que celle utilisée pour la formation de l'eau oxygénée.

Simultanément, on a suivi la décomposition thermique de chaque solution en fonction du temps. Malgré une certaine dispersion des résultats, il semble que l'on puisse attribuer à la constante de décomposition thermique la valeur 0,028, comme nous l'avons vu précédemment.

Établissement de l'ordre de la réaction. — Sur la figure 4, sont portés en fonction du temps, les points correspondants à l'équation (1) précédemment établie et ceci pour les différentes valeurs de la concentration initiale. On voit qu'ils s'alignent correctement sur une droite qui permet d'assigner à k_2 la valeur 0,28 cm^3.10^{-16} mol.h^{-1}. Ceci semble donc prouver que la réaction est du premier ordre dans les conditions de concentration et d'intensité utilisées.

Sur la même figure, on voit que pour les *p*H 13 et 11, les pentes k'

des droites représentatives de l'équation (1) sont respectivement 0,23 et 0,37 $cm^3 . 10^{-16}$ mol. h^{-1}. En milieu neutre, $k' = 0{,}48$.

La vitesse de décomposition est plus faible à *p*H 13 qu'à *p*H 11 ; par contre, à *p*H 14, elle est à peine supérieure à celle mesurée à *p*H 13. Ceci confirme les conclusions que nous avons tirées de l'étude

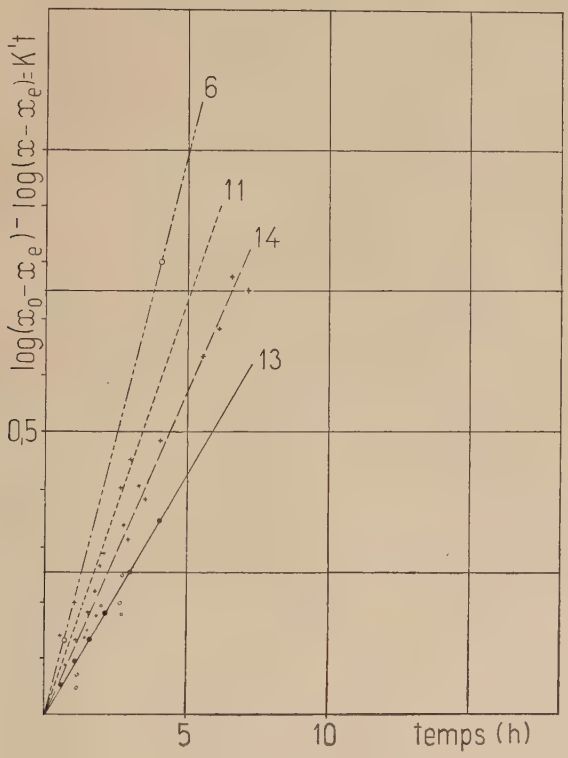


Fig. 4. — Détermination de la constante de vitesse de décomposition radiolytique de l'eau oxygénée aux *p*H 6, 11, 13 et 14. Effet des ions chlore à *p*H 13.

du rendement initial et de la quantité d'eau oxygénée formée pour une dose constante d'énergie absorbée :

1) L'augmentation de la quantité d'eau oxygénée formée entre *p*H 11 et 12 dépend d'un effet de *p*H sur la décomposition radiolytique de H_2O_2.

2) La chute dans la quantité de H_2O_2 formée entre *p*H 13 et 14 est due principalement à une action du *p*H sur la formation de l'eau oxygé-

née puisque l'on constate une grande variation du rendement initial et non de la vitesse de décomposition de H_2O_2. Une valeur qui peut étonner à première vue est celle de la constante de vitesse de décomposition radiolytique de H_2O_2 à pH 6. Elle est en effet supérieure à celle de solutions de H_2O_2 à pH 11. Nous verrons ultérieurement quelle explication on peut en donner, mais disons tout de suite que ceci semblerait montrer qu'entre pH 6 et 11, il y a un maximum dans la décomposition de H_2O_2.

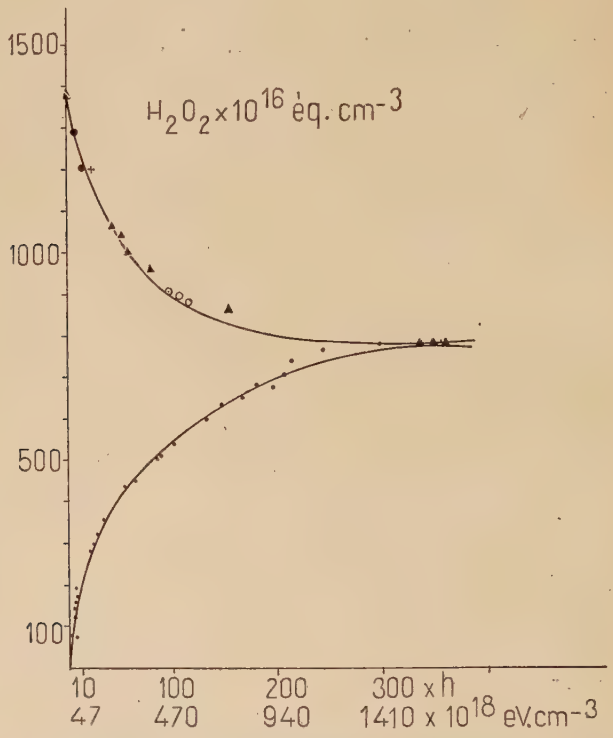


Fig. 5. — Formation de l'eau oxygénée et sa décomposition radiolytique dans H_2SO_4 0,8 N.

2° Milieu acide. — A partir de solutions d'eau oxygénée, on a déterminé, d'une part, la valeur de l'équilibre qui n'a pas été atteint même après plusieurs jours d'irradiation de solutions d'acide sulfurique initialement exemptes de H_2O_2 et de pH compris entre 0,3 et 2 et, d'autre part, l'ordre de la réaction ainsi que sa constante de vitesse.

a) *Étude de la concentration à l'équilibre.* — La concentration de solutions d'eau oxygénée a varié jusqu'à 807.10^{16} mol.cm^{-3} (soit jus-

qu'à $1{,}35.10^{-2}$ M) pour un *p*H 0,3. A partir d'une concentration supérieure à 400.10^{16} mol.cm^{-3}, il y a toujours décomposition de l'eau oxygénée (fig. 5) et pour une concentration égale à 396.10^{16} mol.cm^{-3}, l'équilibre est pratiquement atteint.

Les points représentatifs de la formation et de la décomposition de l'eau oxygénée à *p*H 0,3 en fonction de la dose sont portés sur la figure 5

Pour deux concentrations successives $(c_{n-1})_0$ et $(c_n)_0$, on a toujours irradié la première suffisamment longtemps pour obtenir une concentration en H_2O_2 supérieure à $(c_n)_0$ de façon qu'il n'y ait pas de discontinuité dans la courbe de formation.

De même, la décomposition de l'eau oxygénée a été étudiée aux *p*H : 1, 1,35, 1,6, 2,7 et 3,4.

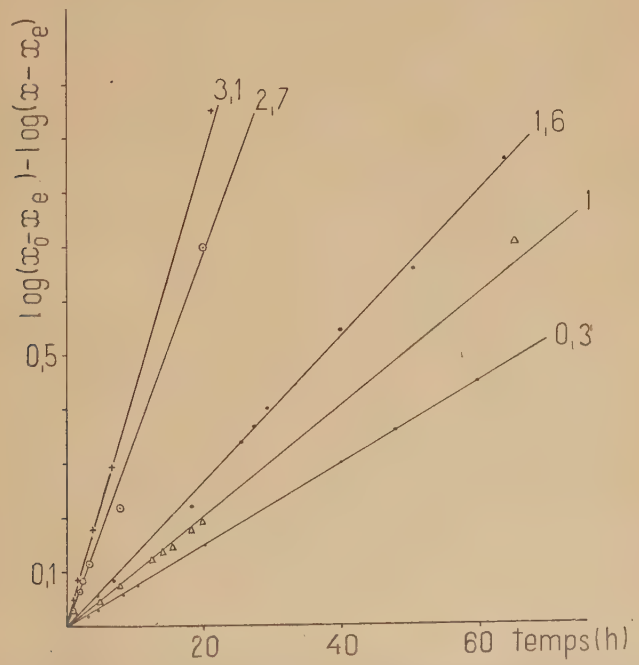


Fig. 6. — Détermination de la constante de vitesse de décomposition radiolytique de l'eau oxygénée aux *p*H : 0,3, 1, 1,6, 2,7 et 3,1.

b) *Détermination de l'ordre de la réaction. Constante de vitesse.* L'étude de la décomposition thermique des solutions de H_2O_2 en milieu acide nous a permis de constater qu'il n'y avait pas de variation de la concentration en H_2O_2 avec le temps, du moins pendant la durée de nos

expériences. En ce qui concerne la décomposition radiolytique, une équation semblable à celle de l'équation (1) est appropriée à l'expression des résultats expérimentaux.

Sur la figure 6 sont tracées les droites représentatives de cette expression pour différents pH. On voit que celle-ci est vérifiée, c'est-à-dire que la décomposition de l'eau oxygénée est également du premier ordre en milieu acide dans le domaine de concentration et d'intensité étudiés.

La valeur des pentes des droites qui donne la constante de vitesse a été portée sur la figure 7, en fonction du pH.

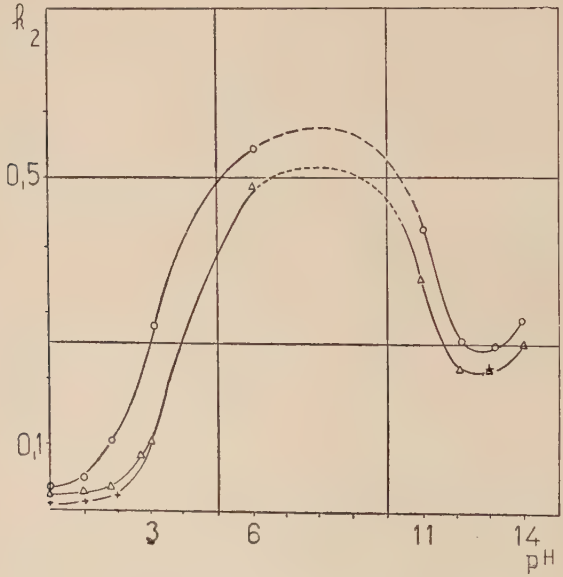


Fig. 7. — Valeurs de la constante de vitesse de décomposition radiolytique de l'eau oxygénée en fonction du pH :

Δ : valeurs expérimentales ;
0 : valeurs calculées par l'étude cinétique de la réaction ;
+ : valeurs expérimentales mesurées dans le cas de solutions de H_2O_2 contenant des ions chlore en concentration 0,8 M.

Sur la figure 7, sont portées également les valeurs de k_2 calculées à partir du rendement initial par la relation :

$$\frac{GI}{100} = k_2 x_e.$$

La courbe représentative des valeurs de k_2 calculées en fonction du pH a une forme semblable à celle trouvée expérimentalement, mais les

valeurs sont supérieures. Nous verrons dans la discussion des résultats une explication possible de cette différence.

c) *Influence de l'intensité.* — En général, on trouve dans la littérature, soit que la vitesse est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité I, soit proportionnelle à I. En unités G, dans le premier cas, $G = k.I^{-1/2}$ et dans le deuxième, G est indépendant de I. Nous avons étudié la décomposition de H_2O_2 en milieu H_2SO_4, 0,8 N pour deux intensités 4,5 et $0{,}64.10^{18}$ $eV.h^{-1}.cm^{-3}$. Les rendements initiaux de décomposition de l'eau oxygénée pour une même concentration initiale de 693.10^{16} $mol.cm^{-3}$ sont dans le rapport inverse de la racine carrée des intensités, c'est-à-dire que la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité. Ceci nous permettra lors de l'établissement du schéma de la réaction d'écrire dans la chaîne de décomposition radiolytique une terminaison par deux radicaux provenant de l'eau.

Remarques sur l'ensemble des résultats en présence d'air. — 1) Orekhov (102) dans une étude sur l'irradiation de KOH de 0,1 à 4 M, en présence d'air, constate la formation de nitrites et de nitrates avec un rendement en nitrite, égal à celui en nitrate, de 0,1 ion/100 eV.

Disons tout de suite que, malgré de nombreux essais effectués dans des conditions variables et en appliquant des méthodes d'analyse différentes (dont la description suit) nous n'avons pu déceler que de très faibles traces de nitrites.

Au préalable, le comportement à température ordinaire d'un mélange de KNO_2 et de H_2O_2 a été vérifié dans une solution de NaOH sensiblement normale, en suivant son évolution avec le temps. Je n'ai constaté aucune variation de la concentration en nitrite ce qui montre qu'il ne réagit pas avec H_2O_2 dans ce milieu et aux concentrations utilisées. On pouvait donc espérer que, même pour des temps d'irradiation relativement longs, une partie des nitrites ne serait pas oxydée en nitrates et que déjà l'analyse des nitrites permettrait de détecter dans quelle mesure l'azote de l'air est fixé par irradiation. En effet, la détermination analytique des nitrites est très précise et celle des nitrates, beaucoup moins.

Nous avons recherché les nitrates par deux méthodes : celle de Swann (118) et celle mise au point par Tarrago (125). Par ces deux méthodes aucune trace de nitrate n'a été décelée.

Pour doser les nitrites, on a employé la méthode colorimétrique de Griess. Des traces seulement de nitrites ont été décelées (le rendement serait inférieur à 0,01) et après 16 heures d'irradiation la quantité de NO_2^- trouvée dans la solution est égale à 1.10^{16} $mol.cm^{-3}$.

Quelques expériences ont été également faites avec KOH 0,8 N mais sans pouvoir non plus mettre en évidence NO^{2-} autrement qu'à l'état de traces.

Si, pendant l'irradiation, on fait barboter de l'air, on doit chasser les oxydes de l'azote et on peut espérer réduire à néant la formation des nitrites. Or, par barbotage d'air, les nitrites auraient au contraire tendance à se former, bien qu'ils soient toujours en quantités très faibles ($G = 0{,}02$) et l'on ne sait dans ce cas jusqu'à quel point des impuretés n'en sont pas responsables.

Vu ces résultats, nous négligerons dans l'interprétation, tout effet dû soit à des nitrites, soit à des nitrates. D'autre part, on voit qu'on ne peut pas imputer aux nitrites les variations de l'eau oxygénée formée en milieu alcalin.

2) On pourrait supposer que l'effet observé en milieu alcalin pouvait être partiellement lié à une attaque du verre par la soude. C'est pourquoi une solution normale de NaOH a été irradiée dans des tubes de quartz. Les essais montrent que les résultats sont identiques dans l'un et l'autre cas.

3) On pouvait encore craindre que l'anhydride carbonique dissous dans l'eau ne forme au contact de la soude, du carbonate de sodium qui pourrait jouer un rôle dans la formation de H_2O_2. Aussi, en plus des précautions prises pour supprimer au maximum cette formation, j'ai étudié l'influence de Na_2CO_3 lui-même, qui a été ajouté aux solutions de NaOH avant irradiation, à la concentration de 10^{-3} M. Aucune influence du carbonate sur la formation de l'eau oxygénée n'a été décelée. La courbe est identique à celle obtenue en absence de carbonate et on peut en conclure, soit que le carbonate n'a aucun effet, soit que la quantité d'eau oxygénée formée est indépendante de la concentration en $CO_3^=$.

4) Zone de pH 6-10 : il est clair que son étude n'est possible qu'en présence de tampons, mais il est à craindre un effet du rayonnement sur ces tampons, ce qui fausserait les résultats. Nous avons essayé néanmoins d'irradier des solutions pour des pH voisins de 9 ajustés avec de la soude sensiblement 10^{-5} M, mais les résultats sont trop irreproductibles pour qu'on puisse en tirer des conclusions. Dernièrement, un travail de J. Doyle (36) cité par W. Schumb (110) a permis de montrer qu'à pH 8,7 existe une brusque transition et une augmentation de la décomposition thermique de H_2O_2. E. Abel (1) suggère, pour le milieu alcalin, un mécanisme faisant intervenir l'ion perhydroxyle HO_2^- résultat de la dissociation de H_2O_2 suivant :

$$H_2O_2 + HO_2^- \rightarrow H_2O + O_2 + OH^-.$$

De toute façon, d'après W. Schumb, il n'y a pas d'explication satisfaisante concernant le rôle joué par le milieu sur la décomposition thermique de l'eau oxygénée et la présence d'impuretés incontrôlables doit être prise en considération.

D'après ces constatations d'ordre général, on ne pourra attribuer à l'eau un comportement particulier sous l'effet des rayonnements γ, si

une perturbation se produit dans l'ordonnance du phénomène pour ce domaine de pH 8-9, sans étayer son interprétation par des expériences complémentaires qui permettraient de l'identifier séparément.

III. Effet des rayons γ en présence d'air, sur des solutions aqueuses de chlorures et sur des solutions de H_2O_2 contenant des ions chlore. — 1° Rendement initial. — Sworski (120) a attiré l'attention sur le fait que le rendement initial en H_2O_2 en présence d'air et de Cl^- aux pH 2 et 0,87 diminue d'autant plus que la concentration en Cl^- augmente.

Nous avons étudié la formation de l'eau oxygénée en fonction du pH pour différentes concentrations, principalement 10^{-3}, 0,025 et 0,8 M.

Les courbes de la figure 8 représentent la variation du rendement initial en fonction du pH pour ces concentrations.

Pour des pH correspondant à un milieu très acide (pH $\leqslant$ 1,6) et pour des concentrations supérieures à 0.025 M en chlorure, l'effet inhibiteur est d'autant plus grand que le pH est plus bas. Par contre, pour une concentration 10^{-3} M en Cl^-, la forme de la courbe est identique à celle tracée dans le cas de H_2SO_4 et ne présente pas de maximum au pH 1,6. D'autre part, on constate dans tous les cas une diminution du rendement initial à pH 2,5 tout comme en absence de chlorure.

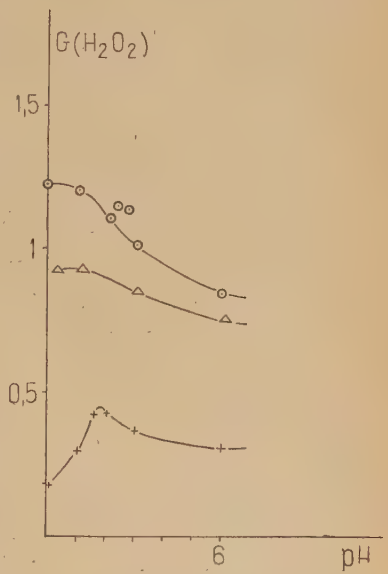


Fig. 8. — Rendement initial $G(H_2O_2)$ en fonction du pH à différentes concentrations en Cl^- :
+ : 0,8 M ;
Δ : 0,025 M ;
⊙ : 10^{-3} M.

Néanmoins dans le cas où des chlorures sont présents, la différence des rendements $G(H_2O_2)$ à pH 2 et à pH 3, est faible par rapport à celle constatée en milieu sulfurique et varie en fonction de la concentration en ions chlore. Il est à noter en passant que le pH 1,6 semble favorable à la formation de H_2O_2 aussi bien dans HCl que dans H_2SO_4.

Pour la concentration 0,8 M en Cl^-, on pourrait supposer un effet direct du rayonnement sur cet anion ou même un effet thermique de Cl^- sur H_2O_2. Mme Anta (10) a trouvé un faible effet thermique et pas d'effet direct par irradiation aux rayons α de ^{210}Po. Cottin (21) n'a pas trouvé d'effet direct par irradiation avec les rayons γ sur le chlorure

à concentration voisine de molaire. Nos propres essais n'ont pas permis non plus de mettre en évidence la présence de chlore à l'état dissous par dosage avec l'*o*-tolidine.

2° Quantité d'eau oxygénée formée pour une dose constante. — La figure 9 représente les quantités de H_2O_2 formée soit dans H_2SO_4, soit

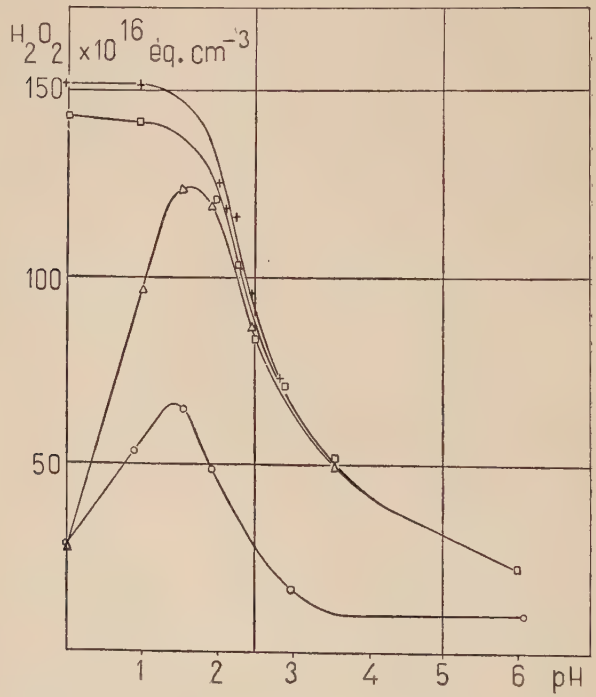


Fig. 9. — Quantité d'eau oxygénée formée pour une dose donnée, en fonction du *p*H :

+ dans H_2SO_4 ;
Δ dans HCl ;
□ en présence de Cl^- = 10^{-3} M ;
0 en présence de Cl^- = 0,8 M.

dans HCl en fonction du *p*H, pour une dose de 85.10^{18} eV.cm^{-3}. On voit que l'acide chlorhydrique a un comportement tout à fait différent de celui de l'acide sulfurique : plus le *p*H est bas, plus la quantité d'eau oxygénée est faible. A partir du *p*H 3,4 et au-delà, l'eau oxygénée se forme en quantités équivalentes et ceci indépendamment de l'acide.

Certains auteurs (126) signalent que les ions chlore ne réagissent avec les radicaux OH qu'en milieu acide suivant :

$$Cl^- + OH + H^+ \rightarrow Cl + H_2O.$$

Les précédents résultats ont montré que l'effet inhibiteur se poursuit même en milieu neutre. Il nous a paru utile de poursuivre l'étude des chlorures en milieu alcalin.

Pour une concentration en chlorure égale à 10^{-1} M et à partir de *p*H 11, l'effet inhibiteur dû aux chlorures se poursuit et s'annule seulement à *p*H 13,3. La figure 10 représente la formation de l'eau oxygénée en fonction du *p*H, en présence et en absence de Cl^-. A partir du *p*H 11 jusqu'à 13,3 où l'effet inhibiteur s'annule, la courbe représentative de l'eau oxygénée formée en fonction du *p*H diffère sensiblement de celle obtenue en absence de Cl^-. Par contre, à partir de *p*H 13,3 les points expérimentaux sont les mêmes dans les deux cas.

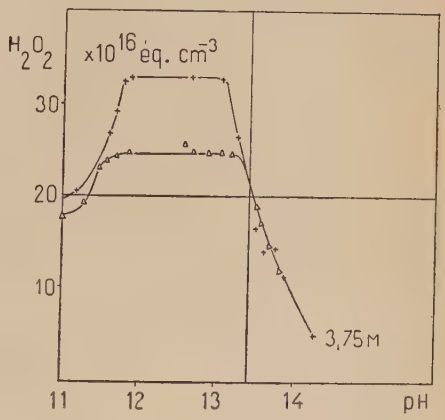


Fig. 10. — Quantité d'eau oxygénée formée pour une dose donnée en milieu alcalin :
+ : NaOH ;
— : NaOH + NaCl 10^{-1} M.

3° Décomposition de solutions de H_2O_2 contenant des ions chlore. — a) *Milieu acide. Détermination de l'ordre de la réaction.* — La concentration en Cl^- a toujours été prise égale à 0,8 M dans une zone de *p*H de 0 à 3. Les ions H^+ ont été apportés par HCl et les ions Cl^- par les quantités appropriées de NaCl. Les concentrations en H_2O_2 ont varié de $70 . 10^{16}$ à $545 . 10^{16}$ mol.cm^{-3}, soit de $1{,}15 . 10^{-3}$ M à $0{,}54 . 10^{-2}$ M pour les *p*H inférieurs.

De même qu'en milieu sulfurique, nous avons pu mettre en évidence les faits suivants :

1) Il n'y a pratiquement pas de décomposition thermique en milieu acide en présence de Cl^-. Ceci est en accord avec les résultats de Mme Anta (10) et de Mohammad et *al.* (101).

2) L'ordre de la réaction de décomposition radiolytique est égal à 1 (fig. 11). Les constantes de vitesse de décomposition ont été portées sur la figure 7. Elles ne sont pas très différentes de celles obtenues en milieu sulfurique. Pour les fortes acidités (supérieures à 10^{-2} N), la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée est inférieure en milieu

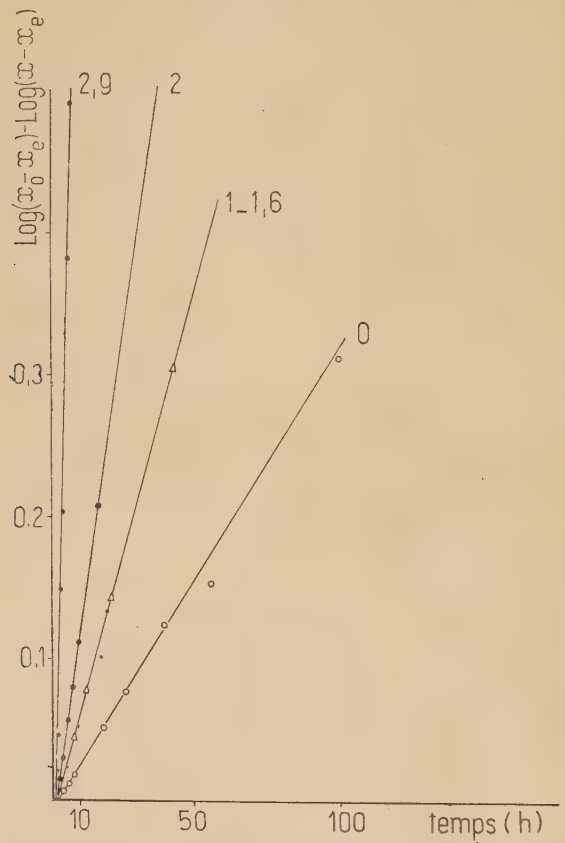


Fig. 11. — Détermination de la constante de vitesse de décomposition radiolytique de l'eau oxygénée aux *p*H : 0, 1, 1,6, 2 et 2,6, en présence d'ions chlore en concentration 0,8 M.

chlorhydrique à celle mesurée en milieu sulfurique, mais à *p*H 3 elles sont identiques dans les deux milieux.

Si l'on calcule les valeurs de k_2 en fonction du *p*H par l'expression :

$$k_1 = k_2 x_e$$

on constate qu'il n'y a pas d'écart entre les valeurs calculées de cette

façon et la valeur trouvée expérimentalement, contrairement à ce qui se passe en milieu sulfurique.

b) *Milieu alcalin.* — Nous avons vu que l'effet inhibiteur dû à la présence de Cl^- continue jusqu'à pH 13,35, pH à partir duquel les quantités de H_2O_2 formées sont identiques à celles obtenues dans des solutions exemptes de Cl^-. Puisqu'entre pH 12 et 13, la quantité d'eau oxygénée formée ne varie pas, il suffit, pour déterminer si les ions chlore ont un effet sur la radiolyse de l'eau oxygénée, d'étudier la décomposition de solutions de H_2O_2 à un de ces pH, par exemple 13. Comme on le voit sur la figure 4, les points correspondant aux solutions contenant NaCl se placent très correctement sur la même droite que celle tracée en absence de Cl^-, ce qui montre qu'en présence d'air, en milieu acide comme en milieu alcalin, les ions Cl^- n'influencent pas la décomposition de l'eau oxygénée.

B. **Effet du rayonnement γ sur l'eau, en absence d'air.** — On admet que l'eau subit une radiolyse par les rayons γ, en absence d'air, mais les produits formés (H_2O_2, H_2) échappent à l'analyse, car ils sont détruits au fur et à mesure de leur formation par les radicaux H et OH, de sorte que l'état stationnaire est très bas.

En présence de bromure de potassium, divers auteurs (46) (73) ont constaté la formation d'eau oxygénée et d'hydrogène, ce qui montre que les radicaux H et OH sont captés par le soluté avant qu'ils ne réagissent sur les produits moléculaires.

Comme nous l'avons déjà remarqué, il n'est pas évident *a priori* que les ions chlore jouent le même rôle que les ions brome. Il fallait tout d'abord étudier l'influence de la concentration en Cl^- et pour la concentration optimum étudier l'influence du pH sur la formation de H_2O_2.

1° **Milieu acide et neutre.** — *a*) Effet de la concentration en Cl^-. — Cette étude a été effectuée à pH ≃ 0, en faisant varier la concentration en Cl^- de 10^{-5} à 2,6 M. La figure 12 représente le rendement en H_2O_2 formée en fonction du logarithme de la concentration en Cl^-. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-après :

pH ≃ 0.

Cl^- mol.l^{-1}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	2,6
$G(H_2O_2)$	0,02	0,305	0,36	0,36	0,32	0,135	0
$G(H_2)$	—	0,46	0,46	0,48	0,45	0,46	0,46
$G(O_2)$	—	0,015	0,05	0,05	0,05	0,15	0,07
$G(Cl_2)$							0,08

Le rendement en H_2 reste constant et sensiblement égal à 0,46 quelle que soit la concentration en Cl^- mais le rendement en H_2O_2 formée passe par trois stades suivant la concentration en Cl^-. D'abord (fig. 12), pour une concentration en Cl^- comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} M

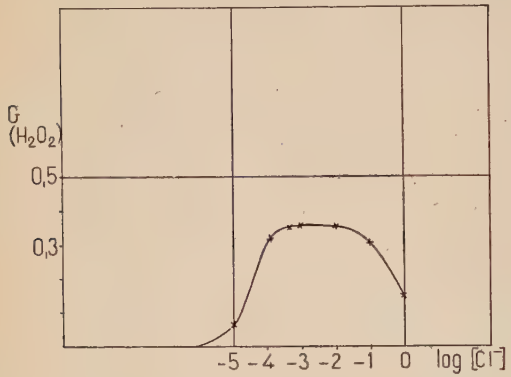


Fig. 12. — Rendement initial $G(H_2O_2)$ en fonction du logarithme de la concentration en Cl^- à pH $\simeq$ 0 et en absence d'air.

il croît, puis reste constant pour Cl^- compris entre 10^{-3} et 10^{-2} M, puis décroît quand la concentration en Cl^- augmente jusqu'à 2,6 M. Pour cette dernière concentration, du chlore libre a été détecté par l'*o*-tolidine, preuve de l'effet direct du rayonnement.

La valeur maximum du rendement de l'eau oxygénée formée (0,36 mol/100 eV) est inférieure à celle du rendement en H_2 ; par contre, il se forme de l'oxygène dont le rendement est égal à la différence entre les deux rendements en H_2 et H_2O_2

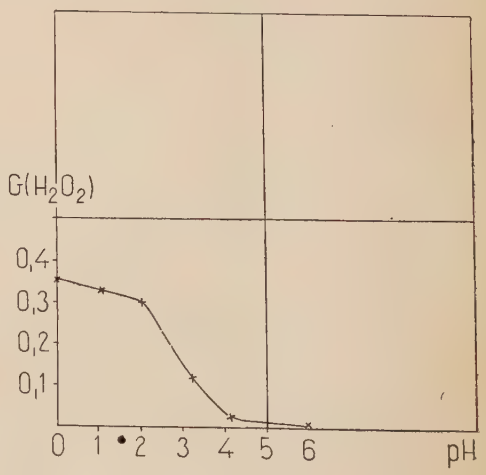


Fig. 13. — Rendement initial $G(H_2O_2)$ en fonction du pH pour une concentration constante en Cl^- = 10^{-3} M et en l'absence d'air.

b) Effet du *p*H. — L'influence du *p*H sur la formation des produits moléculaires a été étudiée pour une concentration en Cl^- de 10^{-3} M, c'est-à-dire pour la concentration où l'on a constaté un effet optimum de protection (tableau I). Sur la figure 13, on voit que $G(H_2O_2)$ décroît avec l'augmentation de *p*H principalement entre 2 et 3.

Le rendement en H_2 ne varie pas en fonction du *p*H et même pour une concentration en $Cl^- = 1$ M et à *p*H 6, il est sensiblement égal à 0,46 alors que le rendement en H_2O_2 est pratiquement nul.

2° **Milieu alcalin.** — Le comportement de l'eau désaérée en milieu alcalin sous rayonnement n'a pas été étudié à notre connaissance. Fricke (48) indique seulement qu'en présence de bromures et d'iodures, le rendement en H_2 est constant jusqu'à *p*H 11 et qu'il ne se forme pas d'eau oxygénée, mais une quantité correspondante de O_2. Nous avons repris cette étude en présence de Cl^- et jusqu'à *p*H 14. Vu les résultats obtenus, il s'est révélé nécessaire d'irradier aussi des solutions de NaOH exemptes de tout autre soluté.

a) Irradiations de solutions de soude de *p*H 11 a 14. — On peut, contrairement à ce qui se passe en milieu acide et neutre, détecter par l'analyse, après irradiation, de l'hydrogène et de l'oxygène. Il ne se forme pas d'eau oxygénée. Le rendement initial en hydrogène est constant et égal à 0,23 de *p*H 11 à 13,3. A partir de ce *p*H il décroît et devient de l'ordre de 0,1 (fig. 14). C'est là un phénomène complètement

Tableau I

$Cl^- = 10^{-3}$ M.

*p*H	0	1	2	3	4	5	6	10,5	10,98	11	11,54	11,71	11,76	12,05	12,9	12,95	13	13,06	13,35	13,8	14
$G(H_2O_2)$	0,36	0,335	0,32	0,15	0,025	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$G(H_2)$	0,46							0,46	0,46	0,46	0,46	0,34	0,34	0,21	0,21	0,22	0,20	0,22	0,17	0,08	0,08
$G(O_2)$	0,05							0,22	0,20			0,17		0,11				0,10	0,08		

différent de celui constaté en milieu acide, où la quantité mesurable de H_2 et de H_2O_2 est pratiquement négligeable.

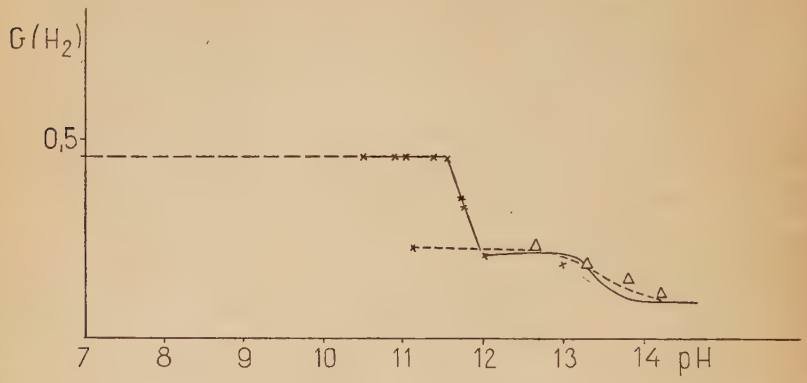


Fig. 14. — Rendement initial $G(H_2)$ en fonction du *p*H :
---- NaOH seule ;
—— NaOH + Cl^- = 10^{-3} M.

b) Irradiations en présence de Cl^-. — La concentration en Cl^- utilisée est de 10^{-3} M. Le choix de cette concentration résulte des expériences en milieu acide où l'on a constaté un maximum d'efficacité dans la protection de H_2O_2 entre 10^{-3} et 10^{-2} M. Sur la figure 13, le rendement en H_2 est porté en fonction du *p*H. Le rendement initial est constant et égal à 0,46 jusqu'au *p*H 11.6, puis diminue. A *p*H 12 il est égal à 0,21 et reste constant jusqu'à *p*H 13. Enfin, une deuxième chute se produit à *p*H 13,3 où $G(H_2)$ baisse et devient égal à 0,1. A partir de *p*H 12 et au-delà, les valeurs du rendement en H_2 sont sensiblement les mêmes que celles obtenues en absence de Cl^-. Il faut remarquer que les courbes de formation de l'hydrogène en fonction de la dose ne sont pas des droites, mais on peut néanmoins parler de rendements initiaux car des volumes importants de solutions ont été irradiés avec une intensité faible (il est connu qu'il n'y a pas d'effet d'intensité sur le rendement initial de formation de H_2).

Effet de la concentration en Cl^-. — Pour un *p*H bien déterminé (11.4) et pour une concentration en $Cl^- = 0,1$ M, l'hydrogène se forme avec le même rendement initial 0,46 que pour une concentration en $Cl^- = 10^{-3}$ M. Néanmoins, pour une dose élevée, la quantité d'hydrogène formée est supérieure à celle obtenue avec une concentration 10^{-3} M. L'aplatissement des courbes pour des doses élevées est d'ailleurs encore plus rapide en absence de Cl^-, où l'état stationnaire atteint est beaucoup plus bas, bien que les rendements initiaux soient identiques.

Action des rayons α de ^{210}Po.

La radiolyse de l'eau par les rayons α de ^{210}Po n'a été étudiée qu'en milieu acide. En effet, on utilise en général le polonium comme source homogène c'est-à-dire dissous dans le milieu à irradier. Or, le polonium n'est soluble qu'en milieu suffisamment acide ou alcalin (64). Entre *p*H 4 et 10, il se trouve sous forme colloïdale dans la solution. Pour pallier cet inconvénient, il faut irradier dans cette zone avec une source extérieure à la solution du type de celle que Miller (99) (100) a employée, par exemple dans le cas de solutions de sel de fer. Les expériences sont alors plus délicates pour plusieurs raisons et notamment parce que les rayons α sont absorbés dans l'air (parcours dans l'air : 3,87 cm). Il faut que la source soit placée le plus près possible de la solution pour que l'énergie des rayons α soit le moins possible diminuée. Par exemple, si l'on se place à 1 cm de la source, on irradiera avec des rayons à densité d'ionisation plus élevée, puisque plus lents. D'autre part, l'angle solide que fait la source avec la solution à irradier a pour conséquence la création de tout un spectre de rayons α d'énergie variable, suivant le chemin parcouru par les différents rayons issus de la source. Dans un travail récent, Allen et al. (109) ont montré que le rendement d'oxydation du sulfate ferreux en particulier, est fonction de l'énergie des rayons α.

En milieu alcalin, aucune étude n'a été faite avec le polonium ni à l'état dissous, ni avec une source extérieure. J'ai irradié des solutions de NaOH à *p*H 13 et 14 d'une part, avec une source interne à la solution et d'autre part, avec une source extérieure qui a également permis d'irradier différentes solutions.

A. **Irradiations de solutions de NaOH par ^{210}Po à l'état dissous.** — Les irradiations ont été effectuées à fortes intensités, voisines de 1 500 u. e. s. g^{-1}, soit 1,1 mc.g^{-1} ce qui correspond à $0{,}78.10^{18}$ eV.g^{-1}.

Les solutions de NaOH sont irradiées en présence de Cl^-, 10^{-1} M, ou bien en son absence. Dans tous les cas, la quantité d'eau oxygénée formée se trouve à l'état de traces à la limite des erreurs expérimentales et on peut la négliger. Ce résultat est assez surprenant et il fallait le vérifier si possible, par une autre voie. En effet, lorsque l'on utilise une source de polonium à l'état dissous, on peut mettre en doute les résultats obtenus à cause des impuretés qui peuvent s'y trouver. C'est d'ailleurs pour cela que l'on effectue un test de pureté par la mesure du rendement de l'eau oxygénée formée en milieu acide et désaéré. Bien que le test effectué ait montré que ce polonium répondait aux conditions exigées, pour plus de certitude, nous avons vérifié nos résultats en irradiant les solutions à l'aide d'une source extérieure.

B. **Irradiations de solutions de NaOH par ^{210}Po avec une source extérieure.** — Avant d'irradier des solutions de NaOH, dont le comportement n'est pas connu par ailleurs, il fallait trouver un point de comparaison de la méthode avec des résultats déjà obtenus au moyen d'une source homogène. Pour cela, l'irradiation d'acide sulfurique 0,8 N qui conduit à la formation de H_2O_2 s'avérait être le moyen le plus sûr. En plaçant les solutions à irradier suffisamment près de la source et en supposant que l'énergie des rayons α n'est pas dans ce cas perturbée par la mince couche d'air, on peut admettre que le rendement en H_2O_2 est identique à celui trouvé dans le cas d'une source homogène, soit : 1,15 (10). En effet, il n'existe pas de dosimètre chimique sûr comme avec les rayons γ, le rendement d'oxydation du sulfate ferreux par les rayons α varie, suivant les auteurs, de 5,2 à 6,2 (62) (90) (100) (109) (130). Par contre, le rendement en H_2O_2 de 1,15 est généralement admis avec les réserves que l'on peut faire concernant les difficultés inhérentes à l'eau oxygénée, surtout employée comme dosimètre. On pourra alors déterminer le rendement d'oxydation du sel de fer par comparaison. Si p_1 est la pente de la droite correspondant à la formation de l'eau oxygénée et p_2 celle correspondant à l'oxydation du sel de Mohr, on calcule :

$$G(Fe^{+++}) = 1{,}15 \times p_2/p_1.$$

Un autre point que l'on pouvait essayer d'élucider, est le rendement de l'eau oxygénée formée en fonction du pH. En effet, M. Lefort (88) a indiqué que le rendement de l'eau oxygénée formée par irradiation avec les rayons α du radon est le même en milieu acide et neutre. Or, quand on irradie avec le radon, il y a émission simultanée de rayons β très actifs et on ne sait pas dans quelle mesure leurs effets chimiques s'ajoutent à ceux des rayons α.

1) Milieu acide et neutre. — Comme M. Lefort, nous avons constaté que H_2O_2 se forme avec le même rendement dans l'eau et dans l'acide sulfurique 0,8 N. Ce fait est donc spécifique au comportement de l'eau sous l'effet des rayons α.

2) Irradiation de solutions de sel de Mohr. — L'ensemble des résultats sur l'irradiation de H_2SO_4, d'eau et de sel de Mohr, nous a permis de mesurer un rapport : $p_2/p_1 = 5$ donc $G(Fe^{+++}) = 5{,}7$. En absence de toutes données concernant l'effet de l'intensité sur cette réaction, précisons que l'intensité moyenne (comme si toute la solution était irradiée uniformément) était de $1{,}1 \cdot 10^{18}$ eV.h^{-1}.g^{-1}.

3) Irradiations de solutions de NaOH. — Nous avons cherché à déterminer s'il se forme de l'eau oxygénée et des nitrites. En effet, dans le

cas des rayons γ, nous n'avons trouvé que des traces de NO_2^-, mais on pouvait penser qu'avec des rayonnements à ionisation dense, on pourrait favoriser leur formation. Or, seulement de très faibles quantités de NO_2^- et de H_2O_2 ont pu être mises en évidence. L'état stationnaire est très bas et la quantité maximum est de l'ordre de $2{,}5.10^{16}$ mol.g^{-1} pour l'eau oxygénée ; pour les nitrites, elle est de $3{,}2.10^{16}$ mol.g^{-1}. On voit que la quantité d'eau oxygénée mesurée, bien que très faible, est dans ce cas supérieure à celle obtenue avec une source à l'état dissous où seulement des traces avaient été décelées. Une des causes probables de cette différence peut résider dans les conditions expérimentales utilisées dans ce dernier cas. En effet, on fait barboter un courant d'air qui peut introduire des impuretés et nous avons pu constater (voir p. 726) qu'un barbotage en milieu alcalin a pour conséquence des résultats moins reproductibles. Aussi on peut affirmer que dans le cas des rayons α, en milieu alcalin, l'état stationnaire de formation de l'eau oxygénée est très bas et même on peut, probablement, négliger les quantités formées, les résultats obtenus avec le polonium dissous étant en accord avec ce point de vue.

CHAPITRE II

Discussion des résultats.

On schématise généralement l'action des rayons γ sur l'eau par l'expression :

$$\text{(A)} \qquad G_{-H_2O}H_2O \xrightarrow[\gamma]{100\ eV} G_H H + G_{OH}OH + G_{H_2O_2}H_2O_2 + G_{H_2}H_2.$$

Les rendements des radicaux H et OH et ceux de H_2O_2 et de H_2 ne sont pas identiques. Il est toutefois nécessaire que le bilan de masse soit respecté, c'est-à-dire :

$$G_H + 2G_{H_2} = G_{OH} + 2G_{H_2O_2} = G_{-H_2O}.$$

Le rendement en atomes H est supérieur à celui en radicaux OH et par conséquent le rendement en H_2O_2 est plus grand que celui en H_2. Leurs valeurs calculées à partir des résultats expérimentaux obtenus par irradiation γ de divers systèmes en milieu aqueux, varient légèrement suivant les auteurs. Voici à titre d'exemple les rendements donnés pour le milieu neutre par Allen (6) et pour le milieu acide par Pucheault et Ferradini (105) :

Milieu neutre : $G_{H_2} = 0{,}42$; $G_{H_2O_2} = 0{,}71$; $G_H = 2{,}8$; $G_{OH} = 2{,}2$

Milieu acide : $G_{H_2} = 0{,}45$; $G_{H_2O_2} = 0{,}9$; $G_H = 3{,}7$; $G_{OH} = 2{,}8$.

En milieu neutre, Allen estime que ces valeurs sont exactes à 0,3 p. 100 près ; en milieu acide, elles ne sont connues qu'à 8 p. 100 près (en faisant la moyenne des valeurs citées dans plusieurs articles).

Les produits moléculaires et les radicaux sont susceptibles de provoquer une série de réactions plus ou moins complexes suivant le soluté. En absence de tout soluté, les principales réactions qui peuvent entrer en jeu, après que la réaction (A) s'est produite, sont les suivantes :

[1] $H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$

[2] $HO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH + O_2$

[3] $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$

[4] $HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$

[5] $H_2O_2 + H \rightarrow OH + H_2O$

[6] $H_2 + OH \rightarrow H + H_2O$

[7] $H + O_2 \rightarrow HO_2$.

Toutefois dans l'étude du rendement initial de formation de l'eau oxygénée la réaction [2] est trop lente (12) (24) (38) (87) (95) (119) pour être prise en considération, vu la faible concentration en H_2O_2. Remarquons que les deux réactions [1] et [3] sont équivalentes à 4. La réaction [6] est envisagée principalement si les irradiations sont effectuées en présence de H_2, ou même en présence d'air, mais seulement en milieu neutre. En milieu acide et en présence d'air, d'après T. Sworski (121), la probabilité de cette réaction serait faible devant celle du radical OH avec H_2SO_4, suivant :

[20] $OH + HSO_4^- \rightarrow HSO_4 + OH^-$.

En absence d'air, Allen (7) a suggéré qu'il se forme bien de l'hydrogène et de l'eau oxygénée, mais qu'ils sont détruits par une réaction en chaîne de décomposition faisant intervenir les réactions [5], [6], [2] ainsi que les réactions :

$$HO_2 + H \rightarrow H_2O_2 \quad \text{et} \quad H + OH \rightarrow H_2O.$$

Quant à la décomposition radiolytique de l'eau oxygénée, on sait qu'elle procède suivant une réaction en chaîne (25) (57) (87) initiée par la réaction [A] propagée selon [1], [2], [5] et [7] et ayant comme terminaison [3] et [4]. La réaction [6] sera négligée en présence d'un excès de H_2O_2, la réaction [1] étant plus probable.

Lors de l'étude de l'action des rayons γ sur l'eau et sur des solutions d'eau oxygénée en présence d'air, en fonction du pH, j'ai pu constater des changements brusques dans les quantités de H_2O_2 formée aux pH 2,5, 11,75 et 13,35. Or, on sait qu'entre pH 2 et 3 le radical HO_2 se dissocie (9) (12) (107) et que le pK de l'eau oxygénée est 11,75 (42). J'ai donc essayé de trouver un mécanisme de réactions basé sur les dissociations de HO_2 et de H_2O_2. A pH 13,35, étant donné la valeur du rendement initial inférieure au rendement moléculaire de H_2O_2 la chute

Tableau II

*p*H 2,5	*p*H 11,75	*p*H 13,35	
$G_{-H_2O}\ H_2O \xrightarrow[\gamma]{100\ eV} G_{OH}\ OH + G_H\ H + G_{H_2O_2}\ H_2O_2 + G_{H_2}\ H_2$			
$H_2O_2 + H \rightarrow OH + H_2O$			
1) $H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$	1)	1*a*) $HO_2^- + OH \rightarrow HO_2 + OH^-$	1*b*) $HO_2^- + O^- \rightarrow O_2^- + OH^{-*}$
2) $HO_2 + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O + O_2$	2*a*) $O_2^- + H_2O_2 \rightarrow O_2 + OH + OH^-$	2*b*) $O_2^- + HO_2^- + H_2O \rightarrow OH + 2OH^- + O_2^*$	2*b*)
3) $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2$	3*a*) $O_2^- + O_2^- + H_2O \rightarrow HO_2^- + OH^- + O_2^*$	3*a*)	3*b*)
4) $HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	4*a*) $O_2^- + OH \rightarrow OH^- + O_2$	4*a*)	4*b*) $O_2^- + O^- + H_2O \rightarrow O_2 + 2OH^{-*}$
Les réactions marquées d'un astérisque sont considérées comme peu probables.			

dans la formation de H_2O_2 pourrait être attribuée à une probabilité moins grande de la réaction de 2 radicaux OH entre eux, par exemple comme conséquence de la dissociation du radical OH en O^- et H^+ (86).

En d'autres termes, j'ai cherché quelle était l'incidence du passage de ces entités à leur forme basique, respectivement O_2^-, HO_2^-, O^-, sur l'ensemble des réactions participant soit dans la formation, soit dans la décomposition de H_2O_2.

On admettra dans ce qui va suivre et comme nous l'avons déjà vu dans le premier chapitre, l'hypothèse de M. Haïssinsky (59) à savoir : « Un simple transfert de charge est plus probable qu'une rupture de liaison et *a fortiori* qu'une répulsion électrostatique ».

I. **Étude de la décomposition de l'eau oxygénée.** — 1° **Influence du** pH. — L'évolution des réactions de la chaîne de décomposition de l'eau oxygénée, sous l'effet des rayons γ est schématisée dans le tableau II.

A partir de $p\mathrm{H} \simeq 2{,}5$, lorsque HO_2 se trouve dissocié, les réactions $2a$ et $4a$ deviennent plus probables et la réaction $3a$ le devient moins : la réaction $2a$ parce qu'elle ne nécessite pas de transfert d'atome, la réaction $4a$ parce qu'elle est alors un simple transfert de charge. Expérimentalement, on constate une augmentation de la décomposition de H_2O_2 formée, c'est donc que la variation de vitesse de décomposition de la réaction $4a$ est à elle seule moins efficace que celles de $2a$ et $3a$. Les réactions se poursuivront de la même manière quand le pH augmentera, tant que H_2O_2 elle-même ne sera pas dissociée. On aura alors les réactions :

[1a] $$HO_2^- + OH \rightarrow HO_2 + OH^-$$

plus probable que :

[1] $$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$$

et :

[2b] $$O_2^- + HO_2^- + H_2O \rightarrow OH + 2OH^- + O_2$$

qui est encore plus lente que :

[2] $$HO_2 + H_2O_2 \rightarrow O_2 + OH + H_2O.$$

Par suite, la décomposition doit diminuer. C'est ce que l'on constate expérimentalement.

A pH 13,35, si à son tour OH est sous forme O^-, les deux réactions :

[1b] $$HO_2^- + O^- \rightarrow O_2^- + OH^-$$

et :

[4b] $$O_2^- + O^- + H_2O \rightarrow O_2 + 2OH^-$$

deviennent moins probables. En ce qui concerne la réaction 1*b*, deux cas sont possibles :

— la vitesse de 1*b* est supérieure à celle de 2*b* : si 4*b* est suffisamment efficace, la décomposition doit augmenter. Si 4*b* n'est pas efficace, il ne doit pas y avoir de changement et la quantité d'eau oxygénée doit être inchangée,

— la vitesse de 1*b* est inférieure à celle de 2*b* : alors il n'y a plus de chaîne de décomposition et la décomposition de H_2O_2 doit diminuer.

Expérimentalement, on constate une augmentation de la vitesse de décomposition de H_2O_2, mais très faible (fig. 7). C'est donc que la vitesse de 1*b* reste supérieure à celle de 2*b* et la faible augmentation de la vitesse de décomposition peut être due au passage de 4 en 4*b*.

Comme on le voit sur le tableau II, nous avons admis que le radical-ion O^- intervenait à un *p*H supérieur à 11,75. Supposons cependant, comme Hart (65) l'a suggéré, que la dissociation de OH se produise à un *p*H inférieur à 11. La réaction [1] devient :

[1*c*] $$H_2O_2 + O^- \rightarrow HO_2 + OH^-$$

et la réaction 4 :

[4*b*] $$O_2^- + O^- + H_2O \rightarrow O_2 + 2OH^-.$$

Les réactions 2*a* et 3*a* restent inchangées. La décomposition doit, soit avoir la même vitesse, soit augmenter par suite de l'improbabilité de la réaction 4*b*. Le problème est donc identique à celui qui se pose à $pH > 11{,}7$.

Les variations obtenues expérimentalement dans la vitesse de décomposition en fonction du *p*H sont donc en faveur du mécanisme établi. Par conséquent on peut accepter comme valable l'influence de la dissociation de HO_2 et H_2O_2 et leur attribuer les valeurs 2,5 et 11,75, en accord avec celles de la littérature.

En ce qui concerne le radical OH, nous examinerons plus loin ce cas en détail.

2° **Ordre de la réaction.** — Nous avons pu calculer à partir des résultats expérimentaux l'ordre de la réaction de décomposition de H_2O_2 et constater qu'il est égal à 1 quel que soit le *p*H, dans un domaine de concentrations voisines de l'état d'équilibre.

Plusieurs auteurs ont étudié la décomposition de solutions d'eau oxygénée aux rayons X et γ en présence d'air et en solutions désaérées, mais on trouve de nombreuses divergences quant à l'ordre de la réaction.

D'après Dainton (21), l'ordre de la réaction est 1 par rapport à H_2O_2, quel que soit le rayonnement γ ou UV, dans un domaine de concentrations allant de 0,44 à 3,9 M. La vitesse varie comme la racine carrée

de l'intensité ce qui correspond à une terminaison par deux radicaux propagateurs de chaîne.

E. Hart et M. Matheson (68) ont étudié la décomposition de solutions de H_2O_2 de concentrations variant de 8.10^{-6} à 2.10^{-1} M et avec des intensités de 0,02 à $3,78.10^{18}$ eV.cm^{-3} h^{-1}, puis des solutions de H_2O_2 de concentration 3.10^{-2}, 10^{-1}, 3.10^{-1} et 1 M, avec une intensité égale à $23,88.10^{18}$ eV.cm^{-3}.h^{-1}. Ils ont trouvé un ordre de réaction égal à 1/2 et admettent une rupture de chaîne thermoléculaire :

$$2HO_2 + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O_2 + O_2$$

ou bien la formation d'un complexe $HO_2 — H_2O_2$.

Ces résultats semblent donc en contradiction avec ceux de Dainton. Selon Dainton et Robottom (24) en accord avec Barb (13), le complexe $HO_2 — H_2O$ serait plus probable que le précédent $HO_2 — H_2O_2$, surtout dans le cas de solutions diluées de H_2O_2.

Weiss (136) a également essayé de donner un schéma théorique de la question en faisant intervenir une cinétique qui tienne compte de l'ionisation par les rayonnements. Il arrive à la conclusion que la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée est la suivante :

$$\frac{-d(H_2O_2)}{dt} = (H_2O_2)\left[\mathcal{L}n\left(1 + \frac{K_1}{K_2(H_2O_2) + 1}\right)\right]^{1/2}$$

qui peut varier pratiquement depuis une relation linéaire à une relation proportionnelle à $(H_2O_2)^{1/2}$ si $K_2(H_2O_2) \gg 1 \gg K_1$.

Dernièrement, Dolin (34) a fait le point de cette question, dans une étude très complète de la décomposition de l'eau oxygénée en milieu neutre sous l'effet des rayons X. Il a constaté que l'ordre de réaction de la décomposition varie avec la concentration en H_2O_2, et il divise en quatre domaines la zone de concentrations qu'il a étudiées, c'est-à-dire de $0,05.10^{-3}$ à 1,15 M. Il trouve une vitesse inversement proportionnelle à (H_2O_2) puis indépendante de la concentration en H_2O_2, puis proportionnelle à la concentration et enfin proportionnelle à $(H_2O_2)^{1/2}$.

On voit, d'après ces résultats, qu'il n'est pas nécessaire d'imputer aux impuretés un rôle éventuel dans le changement de l'ordre de la réaction. Il semble qu'il soit plutôt lié aux conditions expérimentales (concentration en H_2O_2, intensité, etc.).

II. **Étude du rendement initial.** — En 1954, A. Allen (7) a montré qu'en présence d'air, non seulement de l'eau oxygénée se forme après diffusion des radicaux H suivant les deux réactions déjà connues :

$$H + O_2 \rightarrow HO_2$$
$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

à cause de l'excès des atomes H sur les radicaux OH, mais encore à l'intérieur de grappes d'ionisation (eau oxygénée moléculaire) par

recombinaison de deux radicaux OH entre eux. Les radicaux OH qui diffusent ne participent en rien à la formation de H_2O_2, soit parce qu'ils se recombinent en totalité avec les atomes H ou HO_2 pour reformer de l'eau, soit qu'ils réagissent suivant :

[1] $$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O.$$

Dans ce cas, il y a autant de radicaux H libérés par la non-recombinaison avec ces radicaux OH et qui donnent également HO_2.

Par conséquent, le rendement en H_2O_2 est donné par la relation :

(I) $$G(H_2O_2) = G_{H_2O_2} + \frac{G_H - G_{OH}}{2}.$$

L'effet du pH sur $G(H_2O_2)$ serait donc fonction de la variation de $G_{H_2O_2}$, G_H et G_{OH}.

Par exemple, en milieu acide, l'équation (I) avec les valeurs des rendements $G_{H_2O_2}$, G_H et G_{OH} signalées page 737, permet de calculer :

$$G(H_2O_2) = 1{,}35$$

et en milieu neutre :

$$G(H_2O_2) = 1{,}01.$$

J'ai constaté expérimentalement une chute dans les valeurs des rendements initiaux en passant de pH 0 à 6 ; cependant ces valeurs sont supérieures à celles calculées d'après la théorie, en milieu neutre, et surtout en milieu acide, fait que nous examinerons plus loin.

Etant donné qu'en milieu neutre, HO_2 est sous forme O_2^-, la formation de l'eau oxygénée à partir de ce radical pourrait être envisagée (60) de la façon suivante. Le radical HO_2 serait, quel que soit le pH, le produit du transfert :

$$H + O_2 \rightarrow H^+ + O_2^-.$$

En milieu acide :

$$H^+ + O_2^- \rightarrow HO_2$$

et en milieu neutre ou alcalin, la compétition pour O_2^- entre H^+ et H, serait en faveur de H suivant :

$$H + O_2^- \rightarrow HO_2^-.$$

En milieu alcalin, de pH 11 à 13, le rendement en H_2O_2 est égal à 0,9 et il est constant. C'est donc que la contribution de O_2^- à la formation de H_2O_2 ne varie pas et la différence entre les rendements de H_2O_2 en milieu neutre (soit 1,26) et en milieu alcalin (soit 0,9) doit être attribuée à la diminution de $G_{H_2O_2}$, G_H et G_{OH}.

Quand le pH augmente encore, il se produit une chute entre pH 13 et 14. On ne peut attribuer cette diminution qu'à celle de $G_{H_2O_2}$ et par conséquent de la probabilité de la réaction :

$$OH + OH \rightarrow H_2O_2.$$

C'est pour cela que nous admettrons que le radical OH est sous forme ionique O^- (86).

Nous allons maintenant examiner plus en détail la chute du rendement en milieu alcalin entre pH 13 et 14 et la valeur élevée du rendement initial en H_2O_2 en milieu acide.

1° **Chute du rendement initial de H_2O_2, en milieu alcalin.** — C'est J. Weiss (135) qui a le premier envisagé la dissociation ionique du radical OH et c'est E. Hart (65) qui a donné une valeur de son pK. Pour la déterminer, l'auteur se base sur une réaction en chaîne d'échange d'oxygène gazeux enrichi en ^{18}O avec l'oxygène normal de l'eau qui se produit seulement en milieu alcalin. L'auteur constate un brusque déclenchement de l'échange à $p\text{H} \simeq 9$ qu'il considère comme étant la valeur du pK du radical OH.

Toutefois cette conclusion ne paraît pas s'imposer. En effet, à partir de pH 11,7 la dissociation de H_2O_2 aurait dû augmenter l'échange en diminuant la probabilité des réactions de terminaison, éventualité qui n'a pas été envisagée.

Dewhurst et Burton (33) invoquent également la dissociation du radical OH à $p\text{H} \simeq 8$ pour expliquer l'effet du pH sur la radiolyse de l'hydrazine. Lefort et M. Haïssinsky (92) qui ont étudié cette réaction pensent plutôt que l'augmentation du rendement en milieu alcalin est due à la dissociation d'un radical azoté intermédiaire produit à partir du N_2H_4 ; soit : N_2H_3, N_2H_2 ou N_2H. Ainsi la dissociation du radical OH ne s'impose pas non plus dans ce cas.

M. Daniels et J. Weiss (30), dans l'étude de la radiolyse de solutions d'arsénite par des rayons X de 200 keV, constatent une augmentation de $G(As^v)$ à partir de $p\text{H} > 8$ jusqu'à $p\text{H} \simeq 11$ et, par contre, une chute de $G(H_2O_2)$ dans ce domaine. $G(As^v)$ atteint un maximum à $p\text{H} \simeq 11$ et $G(H_2O_2)$ s'annule au même pH. La réaction de l'arsénite sur H_2O_2 n'est pas suffisante pour expliquer les grands rendements en As^v, aussi les auteurs en concluent à une réaction en chaîne initiée par l'action du radical OH sur l'ion $H_2AsO_3^-$ ($AsO_3H_3 \rightleftarrows H_2AsO_3^- + H^+$, dont le pK est 9,22). I. Draganic (37) par l'étude de la radiolyse de solutions d'acide oxalique en fonction du pH attribue également au radical OH un pK compris entre 9 et 10.

D'autre part, Giuliano et al. (53) ont étudié l'échange entre l'oxygène moléculaire et l'atome d'oxygène de l'eau au moyen des persulfates comme source de radicaux OH. Ces auteurs arrivent à la conclusion que si la constante d'acidité du radical OH ne peut être connue avec certitude, du moins la neutralisation doit se produire dans la région des pH supérieurs à 12 et l'acidité des radicaux libres OH apparaît comme analogue à celle de son dimère H_2O_2.

Dernièrement, Doujenkov et Dolin (35), par l'étude du rendement en H_2 en fonction du pH, concluent que le radical OH doit se dissocier

dans les solutions de NaOH de concentration supérieure à 0,6-0,7 N.

En définitive, bien que la dissociation du radical OH en solution aqueuse, ne semble pas être contestée, il n'y a pas de preuves vraiment convaincantes pour attribuer une valeur déterminée à son pK. Mes propres résultats conduiraient à envisager le passage du radical OH à sa forme ionique à pH 13,3. Son mécanisme peut être interprété de deux façons :

1) On peut admettre que ce pH correspond à la valeur du pK du radical OH qui serait alors un acide encore plus faible que son dimère H_2O_2. Or, nous avons supposé qu'à ce pH le radical OH agit déjà comme O^- dans les grappes d'ionisation. Par conséquent, il faudrait admettre que les réactions d'équilibre telles que :

$$OH \rightleftarrows O^- + H^+$$

peuvent s'établir dans un temps inférieur à 10^{-7} seconde (29) puisque 90 p. 100 du processus de recombinaison s'effectue pendant ce laps de temps.

2) Vu le pH élevé pour lequel se produit la chute dans le rendement moléculaire de l'eau oxygénée, on peut également envisager que les ions OH^- réagissent à la manière des autres solutés dans les grappes d'ionisation avec les radicaux OH avant qu'ils ne diffusent.

La réaction (15) :

$$OH^- + OH \rightarrow O^- + H_2O$$

serait en compétition favorable avec :

$$OH + OH \rightarrow H_2O_2$$

ce qui serait la cause de la diminution du rendement de H_2O_2.

Ce processus faisant intervenir des ions OH^- est d'autant plus possible que l'on sait que leurs réactions sont caractérisées par des constantes de vitesse très grandes (10^{10} à 10^{11} $l.mol^{-1}.sec^{-1}$) (39).

De plus, elle est thermodynamiquement possible c'est-à-dire exothermique dans la mesure où l'on estime que le radical OH se dissocie et que son pK est inférieur à 14, ce qui semble bien établi à l'heure actuelle. Néanmoins, dans l étude des ions négatifs en spectrographie de masse, M. Cottin (2 *bis*) estime que la réaction inverse peut se produire.

Ce désaccord n'est qu'apparent, si en solution aqueuse l'énergie de solvatation de l'ion O^- est suffisante pour rendre possible la réaction (15) c'est-à-dire si $\Delta F_{O^-\,aq} < 28$ kcal.mol^{-1}.

Selon ce point de vue, à pH 13,3, la chute dans le rendement initial en H_2O_2 serait la conséquence de l'intervention de NaOH dans les grappes d'ionisation, tandis que le phénomène signalé par E. Hart correspondrait à une réaction entre les ions OH^- et les radicaux OH après leur diffusion.

Une troisième hypothèse peut être également suggérée, en s'appuyant

sur la théorie de J. Weiss concernant les précurseurs des radicaux OH, et basée sur un effet de pH avant même la formation des radicaux.

En milieu très alcalin, E. Hayon et J. Weiss (70) (140) supposent qu'il doit y avoir en particulier compétition entre les deux réactions :

$$H_2O^+ + OH^- \rightarrow H_2O + OH$$
$$H_2O^+ + H_2O^+ \rightarrow H_2O_2$$

ce qui contribuerait à diminuer le rendement de formation de H_2O_2.

Un raisonnement analogue pour le milieu acide est corroboré par les résultats expérimentaux relatifs à l'irradiation des acides mono et trichloracétique.

Si l'on adopte le point de vue de ces auteurs, on pourrait supposer que, pour une concentration voisine de 0,2 M en NaOH, les parents des radicaux OH sont captés avant qu'ils n'aient eu la possibilité de donner de l'eau oxygénée.

Néanmoins, nous ne retiendrons pas cette hypothèse car l'eau oxygénée moléculaire serait ainsi formée à partir de deux ions de même signe ; nous admettrons plutôt l'ionisation du radical OH, sans toutefois trancher pour le moment entre les deux mécanismes d'ionisation de ce radical. Nous verrons ultérieurement que le deuxième est cependant plus compatible avec les résultats obtenus en présence d'ions chlore.

2° **Valeur élevée du rendement initial en milieu acide.** — C'est pour le rendement initial de formation de H_2O_2 en présence d'air que l'on trouve dans la littérature les résultats les plus divergents. On connaît plusieurs raisons à cette irreproductibilité dont les principales sont la sensibilité de l'eau oxygénée à toutes traces d'impuretés et, également, la variété des conditions de détermination de ce rendement. On sait que $G_{H_2O_2}$ est fonction de l'énergie des particules incidentes (55). C'est ainsi que, d'après L. Gray, si l'on exprime le rendement chimique en fonction de la perte d'énergie des particules ionisantes par unité de longueur de leurs trajectoires (T. E. L. = transfert d'énergie linéaire), on constate que le rendement radiolytique change de façon très significative lorsque le T. E. L. augmente de 6,5 à 25 keV/μ mais qu'il ne varie pas beaucoup en dehors de ces limites.

Pour les rayons X et γ, les rendements en H_2O_2 en milieu acide se placent soit autour de 1, soit autour de 2. D'après la théorie d'Allen, on devrait trouver 1,35 pour le milieu acide et 1,01 pour le milieu neutre (si l'on adopte les valeurs des rendements moléculaires et radicalaires citées au début de ce chapitre). Or, pour le milieu neutre, T. Sworski (119) a le premier attiré l'attention que le rendement en H_2O_2 en présence d'air est plus élevé que celui prévu par la théorie d'Allen. Il en conclut à l'intervention de la réaction [6] :

[6] $$H_2 + OH \rightarrow H + H_2O$$

suivie de :

[7] $$H + O_2 \rightarrow HO_2.$$

Le rendement en H_2 diminue et passe ainsi de 0,42 à 0,2. Ce point de vue a été confirmé par Ghormley et Hochanadel (51) et par Allen et Holroyd (5). Par contre, Sworski trouve en milieu acide un rendement en H_2O_2 inférieur à celui obtenu à pH 2 (1,17 contre 1,3) et exclut la participation de la réaction [6].

Dernièrement, V. Medvedowsky (98 *bis*) a déterminé par polarographie, simultanément H_2O_2 et O_2 au cours du processus de leur formation sous l'action des rayons γ. L'auteur précise que le rendement en H_2O_2 de 1,3 n'est certainement pas le rendement initial qui doit être beaucoup plus élevé.

Dans tous ces travaux, l'influence du pH ne se dégage pas d'une façon nette : tantôt le rendement est indépendant du pH, tantôt il est même plus faible en milieu acide qu'en milieu neutre. Or, ne serait-ce que parce que les rendements radicalaires et moléculaires, et principalement G_H, sont plus élevés en milieu acide, on doit nécessairement trouver en milieu neutre un rendement inférieur à celui obtenu en milieu acide.

La valeur du rendement initial en H_2O_2 que j'ai mesuré en milieu acide (et qui se situe dans le groupe des valeurs voisines de 2) est en accord avec celle de M. Cottin, M. Duflo, M. Lefort et C. Vermeil (20), celles de Fricke, Ebert et Boag, Hart, Gray et Sutton, en désaccord notamment avec celle de Sworski et, en bon accord en milieu neutre avec celle d'Allen. Ce rendement initial en H_2O_2, s'il n'est pas dû à quelque impureté contenue dans H_2SO_4, semblerait montrer que la théorie d'Allen n'est pas suffisante pour expliquer le mécanisme de formation de H_2O_2 en milieu acide. Remarquons encore que si une impureté était contenue dans H_2SO_4, on pourrait affirmer qu'il n'y a pas d'effet de concentration de cette impureté, puisque d'une concentration en H_2SO_4 sensiblement 10^{-2} à 3 N, il n'y a pas de variation du rendement initial. La différence entre la valeur expérimentale et la valeur calculée par la théorie d'Allen est de l'ordre de 1. Par conséquent, la réaction de H_2 avec OH n'est pas suffisante pour justifier de l'augmentation du rendement initial, puique G_{H_2} est égal à 0,45.

D'autres auteurs ont également constaté un rendement élevé de formation de l'eau oxygénée en milieu acide. C'est ainsi que G. Jayson, G. Scholes et J. Weiss (78) dans l'étude aux rayons X de solutions aqueuses d'éthanol, ont constaté un fort rendement en H_2O_2, en milieu acide et en présence d'oxygène. Ils arrivent à la conclusion que ce rendement ne peut s'expliquer que si une partie de l'eau oxygénée est formée en dehors des grappes à partir des radicaux OH. On pourrait supposer que ceci est réalisé par réaction directe de deux radicaux OH entre eux, mais J. Weiss (138) adopte le point de vue de K. Bonhoeffer

et R. Pearson (16) qui admettent que l'interaction procède en milieu gazeux suivant :

$$2OH \rightarrow H_2O + O.$$

Aussi, en milieu acide, ils préfèrent faire intervenir les parents des radicaux OH, en supposant qu'il s'établit l'équilibre suivant :

$$H_2O^+ \rightleftarrows H^+ + OH.$$

Ils écrivent ainsi :

$$H_2O^+ + OH \rightleftarrows H_3O_2^+$$
$$H_3O_2^+ \rightarrow H_2O_2 + H^+.$$

En absence d'oxygène, il n'y a pas de preuve pour la formation de l'eau oxygénée à partir de OH. Alors, ils supposent que cette réaction est catalysée par O_2 d'une façon analogue à celle que G. Stein (116) admet pour les radicaux OH :

$$OH + O_2 \rightarrow HO_3$$
$$HO_3 + OH \rightarrow H_2O_2 + O_2.$$

Les composés métalliques Me^IO_3 sont effectivement connus et ont été étudiés par Kazarnowsky et al. (83) et par Whaley et Kleinberg (141).

De toute façon, si l'on veut expliquer le rendement élevé en H_2O_2 en milieu sulfurique acide, toute interprétation doit être basée sur une utilisation partielle des radicaux OH pour former H_2O_2. Si tous les radicaux OH réagissent ainsi, $G(H_2O_2)$ devrait être égal à :

$$G(H_2O_2) = G_{H_2O_2} + G_H/2 + G_{OH}/2$$

ce qui donnerait ;

$$G(H_2O_2) = 4{,}15.$$

Nous avons mesuré expérimentalement un $G(H_2O_2)$ égal à 2,3, donc une partie des radicaux OH détruisent l'eau oxygénée et il faudra en tenir compte dans l'étude cinétique de la réaction.

L'utilisation des radicaux OH pour donner H_2O_2 en milieu acide, qui ne peut être envisagée directement par réaction de deux radicaux OH entre eux (7), pourrait l'être de deux autres façons :

— soit par l'intermédiaire de H_2SO_4,

— soit par les réactions proposées par G. Stein, mais seulement en milieu acide, pour des raisons que nous allons exposer ultérieurement.

a) Participation de H_2SO_4 dans la formation de H_2O_2. — L'acide sulfurique peut réagir avec les radicaux OH (4) (10) suivant le processus :

[20] $$OH + HSO_4^- \rightarrow HSO_4 + OH^-.$$

Nous admettrons que tous les radicaux OH sont transformés en HSO_4

à partir d'une concentration en H_2SO_4 voisine de 10^{-2} M puisqu'il n'y a plus d'influence du *p*H sur le rendement de l'eau oxygénée.

En absence de soluté susceptible de capter les radicaux HSO_4, on peut admettre qu'ils réagissent en formant de l'acide perdisulfurique :

[22] $$HSO_4 + HSO_4 \rightarrow H_2S_2O_8$$

qui s'hydrolyse immédiatement :

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2H_2SO_4.$$

Néanmoins des réactions de destruction de H_2O_2 telles que :

[21] $$H_2O_2 + HSO_4 \rightarrow HO_2 + H_2SO_4$$

pourraient intervenir.

Si un soluté S est présent dans la solution, dans la mesure où les radicaux OH et HSO_4 ne réagissent pas de la même façon, on doit tenir compte de leur comportement différent, comme l'a déjà suggéré Sworski (121). De plus, toute réaction d'un soluté S avec HSO_4 (ou OH) sera plus rapide que la réaction [22]. C'est ainsi que dans le cas où S est de l'eau oxygénée, en nous basant sur nos résultats obtenus dans la décomposition de l'eau oxygénée, entre les deux réactions [22] et [21], la compétition est en faveur de la deuxième qui est équivalente à :

[1] $$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O.$$

D'ailleurs, il y a longtemps que l'on a reconnu que les radicaux OH en milieu sulfurique sont transformés en $H_2SO_5^-$ ou HSO_4 [7] et plusieurs auteurs ont tenté de montrer l'existence d'un tel radical. C'est ainsi que M. Daniels, J. Lyons et J. Weiss (31), dans la radiolyse de solutions de H_2SO_4, 0,8 N, ont mis en évidence l'acide de Caro H_2SO_5 et l'acide perdisulfurique. Ces acides donnent par hydrolyse de l'eau oxygénée, aussi le rendement mesuré de ces acides est très faible, mais leur présence est suffisante pour montrer l'existence intermédiaire de HSO_4 dans ce milieu. Dernièrement, Maak-Sang Tsao et W. Wilmarth (95 *bis*), dans une étude sur le mécanisme de décomposition photolytique de l'ion persulfate en solution aqueuse, envisagent la possibilité que l'ion persulfate soit produit par radiolyse-γ de solutions de H_2SO_4 même de concentration égale à 0,05 M. On pourrait également invoquer la formation de ce radical dans d'autres réactions radiolytiques, par exemple dans le cas d'irradiation de solutions de permanganate de potassium aux rayons γ.

En effet, on sait que l'acide de Caro et l'acide perdisulfurique réagissent lentement sur le permanganate acidulé alors que l'action de l'eau oxygénée est très rapide. Cette différence de vitesse est d'ailleurs utilisée pour le dosage du mélange de ces acides et de l'eau oxygénée (49). Il y aurait ainsi possibilité d'expliquer l'effet prolongé du rayonne-

ment γ sur les solutions de $KMnO_4$, que G. Simonoff (112) a observé en milieu très acide, et ceci sans faire intervenir, comme le fait l'auteur, la réaction de Mn^{2+} avec Mn^{7+} qui est surtout possible entre pH 3 et 4 (19). D'autre part, on explique de cette façon l'effet « protecteur » des ions sulfate sur la réduction du permanganate : les radicaux HSO_4 réduiraient moins facilement Mn^{7+} que les radicaux OH.

Le schéma cinétique de l'ensemble des réactions participant à la formation de l'eau oxygénée s'établit de la façon suivante : la vitesse de formation de l'eau oxygénée est représentée par la relation :

$$\frac{d(H_2O_2)}{dt} = G_{H_2O_2}I + k_8(HO_2)^2 + k_{22}(HSO_4)^2 - k_{21}(HSO_4)(H_2O_2).$$

En remplaçant (HO_2) par sa valeur déduite des réactions [3] [7] [20] [21] et [22], cette expression devient :

$$\frac{d(H_2O_2)}{dt} = G_{H_2O_2}I + \left(\frac{G_H + G_{OH}}{2}\right)I - k_{21}(H_2O_2)(HSO_4).$$

avec :

$$(HSO_4) = \frac{-k_{21}(H_2O_2) + \sqrt{k_{21}^2(H_2O_2)^2 + 2k_{22}G_{OH}I}}{2k_{22}}$$

d'où :

$$\frac{d(H_2O_2)}{dt} = G_{H_2O_2}I + \left(\frac{G_H + G_{OH}}{2}\right)I + \frac{k_{21}^2(H_2O_2)^2}{2k_{22}} - \frac{k_{21}(H_2O_2)^2\sqrt{k_{21}^2(H_2O_2)^2 + 2k_{22}G_{OH}I}}{2k_{22}}$$

qu'on peut écrire également sous la forme :

$$\frac{d(H_2O_2)}{dt} = G_{H_2O_2}I + \frac{G_H - G_{OH}}{2}I + \frac{k_{21}^2(H_2O_2)^2}{2k_{22}}\left[1 - \sqrt{1 + \frac{2k_{22}G_{OH}I}{k_{21}^2(H_2O_2)^2}}\right].$$

Pour une valeur de $\frac{2k_{22}G_{OH}I}{k_{21}^2(H_2O_2)^2}$ suffisamment petite, cette expression devient égale à :

$$G_{H_2O_2}I + \frac{G_H - G_{OH}}{2}I - \frac{G_{OH}}{2} = (G_{H_2O_2} + G_H/2)I$$

et $G(H_2O_2) = 2{,}75$.

Expérimentalement, $G = 2{,}3$. La différence entre les deux valeurs pourrait provenir de la destruction partielle des radicaux, par exemple celle de HO_2 avec HSO_4 qui n'a pas été envisagée pour la simplification des calculs.

L'hypothèse concernant la contribution des radicaux OH à la formation de H_2O_2 en dehors des grappes d'ionisation permettrait d'ailleurs d'expliquer pourquoi les constantes de vitesse de décomposition de l'eau

oxygénée mesurées expérimentalement en milieu acide sont plus faibles que les valeurs calculées par l'équation :

$$\frac{d(H_2O_2)}{dt} = k_1 - k_2(H_2O_2) = G_i I - k_2(H_2O_2)$$

avec G_i = rendement initial de formation de l'eau oxygénée.

A l'équilibre $(H_2O_2) = (H_2O_2)_e$ et la vitesse est nulle, d'où :

$$k_2 = \frac{G_i I}{(H_2O_2)_e}.$$

La différence entre les valeurs de k_2 calculées par cette relation et celles mesurées expérimentalement peut provenir, soit d'un G trop grand, soit d'une concentration de H_2O_2 à l'équilibre trop faible. Or, nous avons supposé que dans la détermination du rendement initial G_i, une partie de l'eau oxygénée est formée à partir de HSO_4^- suivant la réaction [20] suivie de [22] :

[20] $$HSO_4^- + OH \rightarrow HSO_4 + OH^-$$

[22] $$HSO_4 + HSO_4 \rightarrow H_2S_2O_8 \xrightarrow{+2H_2O} H_2O_2 + 2H_2SO_4.$$

En présence d'un excès d'eau oxygénée, ces réactions entrent en compétition avec :

[1] $$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$$

[21] $$HSO_4 + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2SO_4$$

et la compétition est en faveur des deux dernières. C'est pourquoi la valeur de k_2 calculée est plus élevée que celle mesurée expérimentalement. On peut calculer à partir de quelle concentration en H_2O_2 la réaction [22] devient négligeable. En effet, le rendement en H_2O_2 doit être égal à :

$$G(H_2O_2) = G_{H_2O_2}' + \frac{G_H - G_{OH}}{2} = 1{,}35.$$

Comme on le voit sur la courbe de la figure 5, cette valeur est atteinte pour une concentration en H_2O_2 voisine de 75.10^{16} mol.cm^{-3}. On calcule ainsi $k_2 = 0{,}016$ valeur qui est en accord avec celle trouvée expérimentalement par l'étude de la décomposition de solutions d'eau oxygénée (valeur expérimentale $= 0{,}019$).

b) Réaction de O_2 avec les radicaux OH en milieu acide. — On peut admettre avec G. Stein qu'en solution sulfurique acide, l'oxygène joue un rôle catalytique dans la recombinaison de deux radicaux OH en dehors des grappes, par l'intermédiaire du radical HO_3 ce qui contribuerait à l'augmentation du rendement de l'eau oxygénée. En milieu neutre, étant donné que la théorie d'Allen s'applique à la valeur mesurée pour le rendement en H_2O_2, les radicaux OH doivent être détruits

suivant un processus qui équivaut à la recombinaison des radicaux H et OH. On peut penser que dans ce milieu, il existe une compétition pour les radicaux OH entre O_2 et HO_2 et qu'elle est en faveur de ce dernier. En effet, en milieu neutre, HO_2 est sous forme O_2^- et la réaction de cet ion avec OH est très rapide :

$$OH + O_2^- \rightarrow O_2 + OH^-$$

puisque c'est un simple transfert de charge. Ce radical O_2^- peut d'ailleurs être partiellement formé dans ce milieu par réaction avec les électrons solvatés suivant :

$$O_2 + e^-_{aq} \rightarrow O_2^-$$

alors qu'en milieu acide il a déjà été admis (11) que ces électrons peuvent être captés par les ions H^+_{aq} en augmentant pour autant le rendement en radicaux H. Par conséquent, la réaction de l'oxygène avec les radicaux OH serait peu probable à partir du pH où les ions O_2^- sont en assez grande concentration.

En conclusion, l'un ou l'autre de ces deux mécanismes, faisant intervenir les radicaux OH comme promoteurs supplémentaires de l'eau oxygénée en milieu acide, en dehors des grappes d'ionisation, semblent être compatibles avec nos données expérimentales.

III. **Étude de solutions de chlorures.** — Comme nous l'avons déjà vu, on trouve dans la littérature un seul travail, celui de T. Sworski (120) concernant l'effet des ions chlore sur le rendement en H_2O_2 en présence d'air. Par contre, le comportement des ions brome a été très étudié et nous allons d'abord discuter des résultats obtenus dans la radiolyse de leurs solutions et qui nous seront utiles par la suite.

Discussion des résultats antérieurs. — C. Hochanadel (73) a mesuré le rendement de l'eau oxygénée en absence d'air et en présence d'ions brome et l'a trouvé égal à celui de l'hydrogène, soit 0,46, quelle que soit la concentration en Br^-, de 10^{-5} à 1 M. Néanmoins, depuis 1952, où ce travail a été publié, les déductions que différents auteurs ont pu faire de l'étude de nombreux systèmes permettent de dire que le rendement en H_2O_2 mesuré n'est pas celui de l'eau oxygénée moléculaire, car une partie est détruite par la réaction :

[5] $$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH.$$

En absence d'air, l'effet des ions brome peut être schématisé de la façon suivante :

$$Br^- + OH \rightarrow Br + OH^-$$
$$Br + H \rightarrow HBr$$

ce qui revient au même qu'une recombinaison des radicaux H et OH entre eux. Le rendement en H étant supérieur à celui en OH, la réaction [5] a lieu et le rendement mesuré en H_2O_2 est :

$$G(H_2O_2) = 0{,}46 = G_{H_2O_2} - \frac{G_H - G_{OH}}{2} = G_{H_2}.$$

Par contre, le rendement mesuré en hydrogène est le rendement moléculaire, si tous les radicaux OH sont bien effectivement captés par les ions brome.

T. Sworski (119) a constaté que les bromures en présence d'air diminuent le rendement en H_2O_2, contrairement à ce qui se passe pendant la photolyse où ils n'ont pas d'effet (77). D'après l'auteur, la diminution du rendement en H_2O_2 par la présence d'ions brome, indique qu'en son absence une partie de l'eau oxygénée est formée à partir de la réaction [6] suivie de [7] et de [3] :

[6] $$H_2 + OH \rightarrow H + H_2O$$

[7] $$H + O_2 \rightarrow HO_2$$

[3] $$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2.$$

Si Br^- est présent, il y a compétition entre H_2 et Br^- pour les radicaux OH et elle est en faveur de Br^-. Les ions Br^- réagissent ainsi :

[8] $$Br^- + OH \rightarrow Br + OH^-$$

[9] $$Br + H_2O_2 \rightarrow Br^- + H^+ + HO_2.$$

Le rendement en H_2O_2 dans des solutions contenant des ions brome à une concentration supérieure à 10^{-5} M est :

$$G(H_2O_2) = G_{H_2O_2} + \frac{G_H - G_{OH}}{2}.$$

Ce même auteur (120) a étudié ensuite les rendements de formation de H_2O_2 en présence d'air et d'ions chlore et aux *p*H 0,87 et 2 et il arrive aux mêmes conclusions. Cependant, cette action des ions Cl^- ne serait possible selon cet auteur qu'en milieu acide, suivant la réaction :

$$Cl^- + OH + H^+ \rightarrow Cl + H_2O.$$

et la réaction [6] ne le serait qu'en milieu neutre.

De plus, T. Sworski a constaté que $G(H_2O_2)$ diminue linéairement avec la puissance 1/3 de la concentration et il en conclut que, dès la plus faible concentration en Br^-, les radicaux OH sont captés dans les grappes d'ionisation avant même qu'ils ne donnent de l'eau oxygénée moléculaire.

Les deux interprétations données par Hochanadel et Sworski sont

donc en contradiction puisque le premier n'envisage pas de réaction des ions brome avec les radicaux OH dans les grappes d'ionisation.

D'autre part, A. Allen, de même que Hochanadel, montre qu'en présence de Br^-, les rendements initiaux sont influencés par le pH. Or, les ions H^+ n'interviennent pas dans les réactions [8] et [9]. Rigg et Weiss (139) ont suggéré que la cause de l'augmentation du rendement en milieu acide est due aux deux réactions suivantes :

$$H + H^+ \rightarrow H_2^+$$
$$H_2^+ + Br^- \rightarrow Br + H_2.$$

Les atomes H qui sont responsables de la destruction de H_2O_2 seraient ainsi éliminés.

Nous voyons que dans l'ensemble de ces travaux il y a quelques ambiguïtés, tant dans les résultats expérimentaux que dans leur interprétation et nous allons essayer par l'interprétation de nos propres expériences d'éclaircir ces différents points.

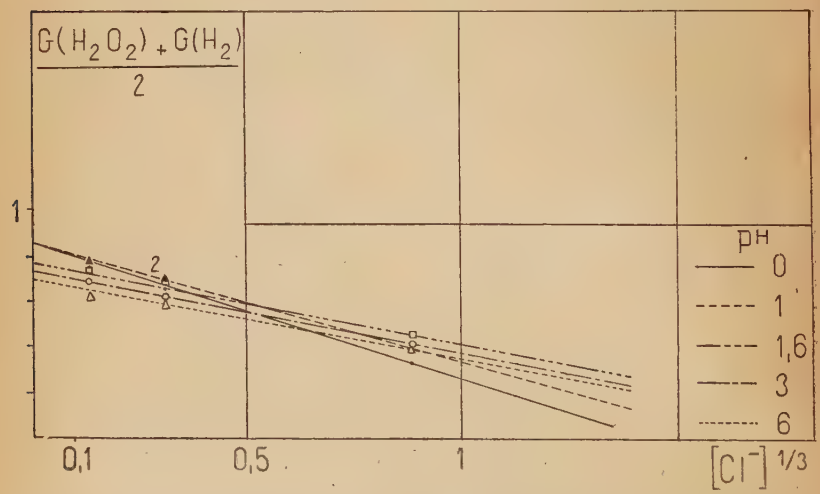


Fig. 15. — Rendement d'eau oxygénée moléculaire calculé à partir des résultats obtenus en présence d'air, en fonction de la concentration en Cl^- à la puissance 1/3, pour différents pH.

Interprétation des résultats obtenus en présence d'air. — Pour les pH 0, 1, 1,6, 3 et 6 j'ai calculé la valeur $G_{H_2O_2}$ donnée par la relation :

$$G_{H_2O_2} = \frac{G(H_2O_2) + G_{H_2}}{2} = G_{H_2} + \frac{G_H - G_{OH}}{2}$$

et cherché sa variation en fonction de $(NaCl)^{1/3}$. Sur la figure 14 on voit que :

1° Les points s'alignent sur des droites d'où on conclut avec Sworski à une interaction dans les grappes d'ionisation entre les radicaux OH et les ions Cl^- à partir de la plus faible concentration utilisée, soit 10^{-3} M. On en déduit les valeurs suivantes pour le rendement en H_2O_2 moléculaire, en fonction du pH :

pH	0	1	1,6	3	6
$G_{H_2O_2}$	0,88	0,88	0,81	0,76	0,72

2° Pour les pH 0 et 1, les pentes de ces droites sont supérieures à celles correspondant aux pH plus élevés. A partir de pH 1,6 les droites sont parallèles entre elles, ce qui montre qu'il n'y a plus d'effet de pH sur l'effet inhibiteur. On peut supposer que cet effet accentué en milieu acide est dû à ce que les radicaux OH s'y recombinent moins vite et qu'ainsi un plus grand nombre sont captés par les ions chlore, ceci pouvant par exemple être la conséquence que les radicaux OH sont sous forme H_2O^+ (140), par suite de l'équilibre :

$$H_2O^+ \rightleftarrows OH + H^+.$$

En milieu très alcalin, pour des pH supérieurs à 13,35, il n'y a plus d'effet des ions Cl^- et ceci s'explique quel que soit le mécanisme admis pour l'ionisation du radical OH. En effet, quand le radical OH est sous forme O^-, on conçoit que la réaction de deux ions négatifs Cl^- et O^- ne se produise plus.

Résultats obtenus en absence d'air. — 1° Effet de la concentration en chlorure. — Pour un pH $\simeq$ 0 et pour une concentration en NaCl $= 10^{-3}$ M, le rendement en H_2O_2 a pour valeur maximum 0,36. Ceci implique que Cl^- empêche partiellement la formation de l'eau oxygénée moléculaire, tout en n'ayant pas complètement capté tous les radicaux OH diffusés. Ceci n'est possible que si les précurseurs de l'eau oxygénée moléculaire alors captés sont différents des radicaux OH, par exemple H_2O^+.

Ces expériences ne permettent pas de déterminer à partir de quelle concentration minimum, les ions chlore agissent dans les grappes, mais elle est inférieure à 10^{-3} M. Pour des concentrations en Cl^- supérieures à 10^{-2} M, le rendement en H_2O_2 diminue et on peut admettre, comme Dainton et al. (20) l'ont suggéré dans le cas de l'acrylamide, que les ions Cl^- captent de plus en plus de précurseurs de H_2O_2 dans les grappes d'ionisation.

Au même pH, le rendement en H_2 est constant pour toutes les concentrations de Cl^-, depuis 10^{-4} M jusqu'à 1 M et les précurseurs de l'hydrogène moléculaire ne sont pas détruits dans les grappes. Par conséquent, les atomes chlore et les radicaux H ne réagissent qu'après diffusion. Ce résultat est en faveur d'une distribution différente des atomes H et des radicaux OH, comme il résulte déjà du modèle de Léa et Gray (55) (87).

2° Effet du pH. — Pour une concentration donnée (10^{-3} M en Cl^-), le rendement initial en H_2O_2 varie brusquement pour des pH compris entre 2 et 3. A partir d'un pH voisin de 6, il ne se forme plus d'eau oxygénée, mais uniquement de l'oxygène et de l'hydrogène. Puisque l'on constate, en absence d'air, la formation de O_2 à tous les pH, on doit nécessairement faire intervenir la formation de radicaux HO_2 et nous avons vu que toutes les réactions de ce radical (réactions [14] et [3]) sont susceptibles d'être influencées par un pH voisin de 2,5. Ce radical HO_2 étant produit par la réaction :

[11] $$H_2O_2 + Cl \rightarrow HO_2 + HCl$$

il faut admettre qu'à partir d'un pH voisin de 3, elle entre en compétition favorable avec la réaction [10] :

[10] $$Cl + H \rightarrow HCl.$$

Ce processus serait dominant à partir de pH 5.

En milieu alcalin, il se produit une chute du rendement en H_2, entre pH 11 et 12, qui devient égal à 0,22. A partir de ce pH et au-delà, les rendements en H_2 et O_2 sont les mêmes que l'on soit en présence ou en absence de chlorures. Le fait de pouvoir détecter des produits radiolytiques en milieu alcalin et en absence de chlorure, montre que la chaîne de décomposition de ces produits est rompue, c'est-à-dire que les réactions :

[5] $$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$$

[6] $$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$$

deviennent moins probables. L'intervention des ions OH^- dans ces deux réactions peut s'expliquer de la façon suivante :

a) *en présence de chlorure*, ils entrent en compétition avec Cl^- pour les radicaux OH :

[15] $$OH + OH^- \rightarrow O^- + H_2O$$

[8] $$OH + Cl^- \rightarrow Cl + OH^-$$

et, par suite, la protection de H_2 est moins efficace et son rendement diminue ;

b) *en absence de chlorure*, la réaction [15] entre en compétition avec la réaction [5] et l'on constate la formation de H_2.

Par conséquent, les rendements en H_2 et O_2 obtenus en présence ou en absence de chlorures tendent vers la même valeur. Ceci implique une diminution sensible de la constante de vitesse de la réaction [8] en milieu alcalin.

Quant à la zone de *p*H 13-14, où une deuxième chute du rendement des produits moléculaires se produit, la même interprétation que nous avons envisagée pour les résultats en présence d'air peut être invoquée, c'est-à-dire la formation de O^- dans les grappes, ce qui a comme conséquence la diminution du rendement en H_2O_2 et en O_2. La chute du rendement en hydrogène doit alors être attribuée à la réaction de ces ions O^- avec les parents de l'hydrogène moléculaire, les radicaux H, à l'intérieur des grappes d'ionisation suivant :

$$O^- + H \rightarrow OH^-.$$

L'ionisation des radicaux OH en O^- favoriserait leur recombinaison avec les atomes H.

Décomposition de solutions d'eau oxygénée et de chlorure en présence d'air. — La décomposition de solutions d'eau oxygénée est inchangée par la présence d'ions chlore. Pour des *p*H inférieurs à 1,6 elle serait même légèrement plus faible en milieu HCl que dans H_2SO_4. En milieu alcalin, les ions Cl^- n'ont pas non plus d'influence sur la décomposition de l'eau oxygénée. En présence d'ions chlore, la chaîne de décomposition peut être représentée de la façon suivante :

réaction de départ : identique à celle proposée en absence de Cl^-, avec la réaction supplémentaire :

[8] $$OH + Cl^- \rightarrow OH^- + Cl;$$

propagation :

[11] $$H_2O_2 + Cl \rightarrow HO_2 + HCl;$$

[2] $$HO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH + O_2;$$

terminaison :

[3] $$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2;$$

[14] $$HO_2 + Cl \rightarrow HCl + O_2.$$

Cette chaîne diffère de celle admise en absence de Cl^- par les réactions [11] et [14]. Or, dans la propagation, quelle que soit la vitesse de la réaction [11], comme de toute façon c'est la réaction [2] de H_2O_2 avec HO_2 qui est la plus lente, il ne doit pas y avoir de changement dans la vitesse globale de la chaîne. Si la réaction [14] n'est pas plus efficace que la réaction [4], la vitesse de décomposition radiolytique de

l'eau oxygénée ne doit pas être différente en présence et en absence de Cl^- : c'est ce que l'on constate expérimentalement, avec une légère diminution de la décomposition en présence d'ions chlore que l'on pourrait attribuer au fait que l'affinité électronique du chlore est supérieure à celle de OH d'environ 3 kcal/mol, d'après Uri (120).

En résumé, l'effet des ions Cl^- sur la radiolyse de l'eau, porte essentiellement sur la formation de l'eau oxygénée et de l'hydrogène. Ces ions ne jouent pas de rôle dans la décomposition de l'eau oxygénée. Leur action a été mise en évidence jusqu'à des pH très élevés, mais elle est d'autant plus grande que le pH est bas.

IV. **Résultats obtenus avec le polonium comme source de rayonnement.** — La formation de l'eau oxygénée par recombinaison de deux radicaux OH est plus importante dans le cas des rayons α qu'avec les rayons γ. Or, en milieu alcalin, à $p\mathrm{H} \simeq 13$, le rendement en H_2O_2 est pratiquement nul dans le cas des rayons α, alors qu'il est encore de 0,9 avec les rayons γ. J. Pucheault (105 *bis*) suggère, dans son interprétation de l'action des rayons α par l'intermédiaire des zones d'expansion des trajectoires, qu'il ne s'établit pas, en milieu acide, de chaîne de décomposition entre les réactions (*b'*) et (*c*),

Les trois réactions suivantes ont lieu dans ces zones :

(*a*) $$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$$

(*b'*) $$H_2 + H_2O^+ \rightarrow H_2O + H_2^+$$

(*c*) $$H_2O_2 + H \rightarrow OH + H_2O.$$

En milieu alcalin, d'après l'auteur, les ions H_2^+ ou H_2O^+ réagiraient avec OH^- et la réaction (*b'*) serait remplacée par :

(*b*) $$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H.$$

Une chaîne de décomposition de l'eau oxygénée s'établirait, ce qui expliquerait pourquoi des traces seulement de H_2O_2 seraient détectées dans ce milieu.

CONCLUSIONS

Il est connu que la formation de l'eau oxygénée par radiolyse de l'eau intervient directement ou indirectement dans toutes les réactions d'oxydo-réduction auxquelles donnent lieu les rayonnements ionisants. Son étude est donc primordiale et tous les auteurs qui ont examiné les changements apportés par les radiations aux différents systèmes en solution aqueuse ont cherché à élucider son rôle dans les conditions où ils opéraient.

Au cours de ce travail, nous avons cherché à déterminer de façon plus systématique comment évolue, sous l'effet des rayons γ et α, la formation de l'eau oxygénée et des produits radiolytiques de l'eau en général, sous l'influence de plusieurs facteurs. Ainsi, nous avons suivi la formation de l'eau oxygénée par les rayons γ, en fonction du *p*H et en présence d'air. Ces expériences nous ont nécessairement conduite à étudier la décomposition de solutions d'eau oxygénée dans les mêmes conditions. En milieu désaéré, comme les produits radiolytiques sont détruits au fur et à mesure de leur formation, la présence d'ions chlore qui les protège, nous a permis de poursuivre l'étude de l'influence du *p*H ; mais une autre variable très importante est intervenue : la concentration en ions chlore ; aussi avons-nous alors tenté de déterminer quelle était son incidence sur la radiolyse de l'eau tant en absence qu'en présence d'air.

Au cours de nos expériences, deux faits nouveaux ont été mis notamment en évidence :

1° Lors de l'irradiation de solutions de NaOH en absence d'air, on a pu constater la formation d'hydrogène et d'oxygène alors qu'en milieu acide et neutre rien de semblable n'est observé.

2° Par irradiation de solutions de NaOH aux rayons α de ^{210}Po et en présence d'air, il n'y a pas apparemment de radiolyse de l'eau.

D'autre part, nous avons pu faire plusieurs constatations qui n'avaient pas été signalées jusqu'ici et dont nous allons résumer les plus importantes.

L'examen systématique du comportement des solutions aqueuses d'acide sulfurique, de soude et d'eau pure a permis de délimiter des zones de *p*H, soit : entre 2 et 3, entre 11 et 12 et enfin entre 13 et 14, où se produisent de brusques variations dans la formation de H_2O_2. Les solutions d'eau oxygénée soumises au rayonnement se décomposent et sont également sensibles aux mêmes variations de *p*H.

L'influence des ions chlore sur la formation de l'eau oxygénée est plus accentuée en milieu acide, mais persiste toutefois quel que soit le *p*H, jusqu'à un *p*H très élevé, égal à 13,3. Leur effet sur l'eau oxygénée et l'hydrogène est inhibiteur en présence d'air et protecteur en son absence. Le rendement en eau oxygénée est fonction de la concentration en ions chlore. A partir d'un *p*H voisin de 5, l'eau oxygénée ne se forme plus sous vide, mais elle est remplacée par de l'oxygène. Le rendement en hydrogène est constant et ne subit pas l'influence de la concentration des ions chlore, même en milieu neutre, et c'est seulement entre *p*H 11 et 12 qu'il commence à décroître et atteint la valeur obtenue en absence de tout soluté

Enfin, nous avons déterminé quelques nouvelles constantes cinétiques et comparé certaines d'entre elles avec celles qui sont données par divers auteurs. Ainsi, en milieu sulfurique, le rendement initial de

formation de l'eau oxygénée a été mesuré et trouvé égal à 2,3. En milieu alcalin, le rendement en H_2 mesuré par irradiation de solutions de soude, en absence d'air, est de 0,22 et baisse rapidement à 0,1 pour des pH compris entre 13 et 14.

Les résultats obtenus par irradiation de solutions de HCl en présence d'air, à pH constant et avec des concentrations variables en Cl^- nous ont permis d'en déduire les rendements moléculaires en H_2O_2 aux pH suivants : 0, 1, 1,6, 3 et 6 et de leur attribuer respectivement les valeurs : 0,88, 0,88, 0,81, 0,76 et 0,72. La décomposition de solutions d'eau oxygénée n'est pas perturbée par la présence d'ions Cl^-, mais elle l'est fortement par le pH. Les constantes de vitesses subissent de grandes variations entre pH 2 et 3, 11 et 12, 13 et 14. Leurs valeurs en milieu H_2SO_4 et NaOH sont les suivantes, en fonction du pH :

pH. .	0	1,6	2,0	6	11	13	14
k_2 . .	0,003	0,016	0,1	0,48	0,34	0,25	0,2

k_2 exprimé en $cm^3 . 10^{-16}$ $mol.h^{-1}$.

L'ordre de la réaction est 1 dans les conditions d'intensité et de concentrations utilisées dans ce travail.

En ce qui concerne l'interprétation que nous avons donnée de ces résultats expérimentaux, nous n'en reprendrons ici que les grandes lignes.

L'influence du pH sur la radiolyse de l'eau peut être attribuée au passage des entités HO_2, H_2O_2 et OH à leur forme basique, respectivement O_2^-, HO_2^-, O^- ce que nous avons confirmé par l'étude cinétique de la décomposition de solutions d'eau oxygénée. En ce qui concerne le radical-ion O^-, l'interprétation des résultats semble prouver son existence dans les grappes d'ionisation entre pH 13 et 14, mais on ne peut pas trancher par ces seules expériences entre deux hypothèses concernant le mécanisme du passage du radical OH à sa forme ionique :

— soit par un équilibre de dissociation, ce qui inclinerait à attribuer au radical OH un pK de 13,3 ;

— soit par réaction des ions OH^- avec les radicaux libres OH.

Néanmoins, l'étude des solutions de chlorures semble montrer que la deuxième interprétation conviendrait mieux pour expliquer les décroissances que subit le rendement en H_2, une première fois à pH 11,6 et encore une deuxième à pH 13,3. La première de ces chutes proviendrait de la compétition entre les deux réactions :

$$OH^- + OH \rightarrow O^- + H_2O$$
$$Cl^- + OH \rightarrow OH^- + Cl$$

ce qui aurait comme conséquence une protection moins efficace de l'hydrogène. En absence d'ions chlore, la compétition s'établirait entre :

$$OH^- + OH \rightarrow O^- + H_2O$$
$$H_2 + OH \rightarrow H + H_2O$$

et la chaîne de décomposition des produits moléculaires serait rompue, ce qui expliquerait pourquoi on peut détecter de l'hydrogène et de l'oxygène sous vide en milieu alcalin. Quant à la deuxième chute du rendement en H_2 entre pH 13 et 14, que l'on soit en présence ou en absence de chlorures, on peut suggérer que, si la probabilité de réaction entre deux ions O^- à l'intérieur des grappes d'ionisation est faible, celle de O^- avec H augmente et G_{H_2} est diminué par l'attaque des radicaux H précurseurs de l'hydrogène moléculaire.

Pour ce qui est du rendement élevé de l'eau oxygénée en milieu sulfurique jusqu'à pH 2, en excluant toute participation d'impuretés éventuelles présentes dans la solution, il faut nécessairement l'attribuer à la contribution indirecte des radicaux OH à la formation de l'eau oxygénée. Nous avons retenu deux mécanismes dont l'un fait intervenir les radicaux HSO_4 et l'autre l'oxygène avec la création d'un radical intermédiaire HO_3 déjà signalé par G. Stein. Remarquons que dans la première de ces deux hypothèses, un traitement cinétique des résultats expérimentaux, en supposant que l'état stationnaire pour les intermédiaires est déjà atteint, permet de calculer une valeur du rendement en H_2O_2 qui est en accord acceptable avec l'expérience. Quant à la deuxième, elle permettrait de ne pas faire intervenir la nature de l'acide.

Enfin, les expériences en milieu alcalin avec les rayons α de ^{210}Po apportent une nouvelle preuve de la différence du comportement de l'eau sous les rayonnements α et γ.

BIBLIOGRAPHIE

1. Abel (E.). — *Z. Phys. Chem.*, 1953, **202**, 108-116.
2. Agar et Dainton (F.). — *Far. Soc. Disc.*, 1947, **2**, 218.
3. Allen (A.). — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1948, **52**, 479.
4. Allen (A.), Davis (T.), Elmore (G.), Ghormley (J.), Haines (B.) et Hochanadel. — Oak Ridge National Laboratory publication, *O. R. N. L.*, 1949, 130.
5. Allen (A.) et Holroyd (R.). — *J. A. C. S.*, 1955 [22], **77**, 5852.
6. Allen (A.) et Schwarz (H.). — II^e Conf. Int. Genève, A/Conf. 15/P/1403, 1958.
7. Allen (A.). — *Rad. Res.*, 1954, **1**, n° 1, 85.
8. Allmand (A.) et Style (D.). — *J. Chem. Soc.*, 1930, 596.
9. Amphlett (C.). — *Far. Soc. Disc.*, 1952, **12**, 144.
10. Anta (M^me M.). — *Thèse Paris*, 1955.
11. Armstrong (D.), Collinson (E.) et Dainton (F.). — II^e Conf. Int. Genève, A/Conf. 15/P/1517, 1958.
12. Barb (W.), Baxendale (J.), George (J.) et Hargrave (K.). — *Trans. Far. Soc.*, 1951, **47**, 462.
13. Barb (W.). — *Far. Soc. Disc.*, 1952, **12**, 261.

14. Barron (E.) et Finkelstein (P.). — *Arch. Biochem. Biophys.*, 1952, **41**, 188.
15. Bonet-Maury (P.) et Lefort (M.). — *Nature*, 1950, **166**, 981.
16. Bonhoeffer (K.) et Pearson (R.). — *Z. Phys. Chem.*, 1931, B **14**, 1.
17. Burton (M.). — *J. Phys. Chem.*, 1947, **51**, 611.
18. Burton (M.) et Kurien (K.). — *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 899.
19. Charlot et Bézier. — *Anal. quant. min.* Masson, édit., Paris, 1955, 572.
20. Collinson (E.), Dainton (F.) et McNaughton (G.). — *Trans. Far. Soc.*, 1957, **53**, 357.
21. Cottin (M.). — *Thèse Paris*, 1955; 21 *bis*. Communications personnelles.
22. Cottin (M.), Duflo (M^me M.), Lefort (M.) et Vermeil (M^me C.). — Communications personnelles.
23. Dain (B.) et Shvartz. — *Acta Physicochimica*, 1935, **3**, 291.
24. Dainton (F.), et Rowbottom (J.). — *Trans. Far. Soc.*, 1953, **49**, 1160; 25. *Ibid. Nature*, 1952, **169**, 370; 26. *Ibid. Far. Soc. Disc.*, 1952, **12**, 265.
27. Dainton (F.). — *J. Phys. Chem.*, 1948, **52**, 490; 28. *Ibid. Chem. Soc. Ann. Repts*, 1949, **45**, 5; 29. *Ibid. Rad. Res.*, 1959, Sup. 1, **1**, 25.
30. Daniels (M.) et Weiss (J.). — *J. Chem. Soc.*, 1958, **71**, 2467.
31. Daniels (M.), Lyons (J.) et Weiss (J.). — *J. Chem. Soc.*, 1957, 4388.
32. Debierne (A.). — *C. R.*, 1909, **148**, 703.
33. Dewhurst (H.) et Burton (M.). — *J. A. C. S.*, 1955, **77**, 5781.
34. Dolin (P.). — *Chimie des Radiations*, Moscou, 1955, 15-28.
35. Doujenkov et Dolin. — *Chimie des Radiations*, Moscou, 1957, 6.
36. Doyle (J.). — *Unpublished work of M. I. T., Hydrogen peroxide project*, 1951.
37. Draganić (I.). — *Thèse Paris*, 1958.
38. Ebert (M.) et Boag (J.). — *Disc. Far. Soc.*, 1952, **12**, 202.
39. Eigen (M.). — *Disc. Far. Soc.*, 1954, **17**, 194.
40. Erschova (Z.) et Vladimirova (M.). — *Atom. Energ.*, 1958 [5], **5**, 646.
41. Erschler (B.), Nezhevenko et Miasishcheva. — *Dok. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1959, **126**, 126.
42. Evans (M.), Hush (N.) et Uri (N.). — *Quart. Rev.*, 1952, vol. **6**, n° 2, 186.
43. Evans (M.) et Uri (N.). — *Trans. Far. Soc.*, 1949, **45**, 224.
44. Fricke (H.). — *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 349; 45. *Ibid. J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 364; 46. *Ibid. Phys. Rev.*, 1933, **44**, 240; 47. *Ibid. J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 556.
48. Fricke (H.) et Hart (E.). — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 596.
49. Germain (P.) et Conduche (A.). — *Traité de Chimie Minérale de P. Pascal*, **2**, 255.
50. Ghormley (J.). — *Rad. Res.*, 1956, **5**, 247.
51. Ghormley (J.) et Hochanadel (C.). — *J. A. C. S.*, 1954, **76**, 3351.
52. Giesel (M.). — *Verh. Deut. Phys. Ges.*, 1900, **2**, 9.
53. Giuliano (G.), Schwartz (N.) et Wilmarth (W.). — *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 353-358.
54. Gordon (S.) et Hart (E.). — *J. A. C. S.*, 1955, **77**, 3981.
55. Gray (L.). — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 519.

56. Gvosdev (B.) et Choubine (V.). — *Recueil Chimie des Radiations.* Moscou, 1958, 75.
57. Haber (F.) et Weiss (J.). — *J. Proc. Roy. Soc. Londres*, 1934, **147**, 332.
58. Haissinsky (M.) et Lefort (M.). — *C. R.*, 1949, **228**, 314-316.
59. Haissinsky (M.). — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 542; 60. *Ibid. Ind. Atom.*, 1959, nos 3-4, 11.
61. Haissinsky (M.) et Pucheault (J.). — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 294.
62. Haissinsky (M.) et Anta (Mme M.). — *C. R.*, 1952, **235**, 294.
63. Haissinsky (M.) et Danon (J.). — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 123.
64. Haissinsky (M.). — Le polonium. *Actualités scientifiques.* Hermann, 1934.
65. Hart (E.). — *J. A. C. S.*, 1952, **74**, 5548; 66. *Ibid. J. A. C. S.*, 1954, **76**, 4198; 67. *Ibid. Abstracts A. C. S. Meeting*, Los Angeles, mars 1953.
68. Hart (E.) et Matheson (M.). — *Far. Soc. Disc.*, 1952, **12**, 183.
69. Hart (E.), Gordon (S.) et Hutchinson (D.). — *J. A. C. S.*, 1953, **75**, 6165.
70. Hayon (E.) et Weiss (J.). — IIe Conf. Int. Genève, A/Conf. 15/P/1517, 1958.
71. Heidt (L.). — *J. A. C. S.*, 1932, **54**, 2840.
72. Henri (V.) et Wurmser (R.). — *C. R.*, 1913, **157**, 126.
73. Hochanadel (C.). — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 587; 74. *Ibid. Rad. Res.*, 1955, **3**, 234; 75. *Ibid. Am. Chem. Soc. Meeting Cleveland Ohio*, 1951.
76. Hochanadel (C.) et Ghormley (J.). — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 880.
77. Hunt (J.) et Taube (H.). — *J. A. C. S.*, 1952, **74**, 5999.
78. Jayson (G.), Scholes (G.) et Weiss (J.). — *J. Chem. Soc.*, 1957, 1358.
79. Jen et Alyea (H.). — *J. A. C. S.*, 1953, **55**, 575.
80. Joliot (F.). — *Thèse Paris*, 1930.
81. Johnson (E.). — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1204.
82. Joyner (R.). — *Z. Anorg. Chem.*, 1912, **77**, 103.
83. Kazarnowsky (I.), Nikolskii (G.) et Abletsova (T.). — *Dok. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1949, **64**, 6972.
84. Kernbaum (M.). — *C. R.*, 1909, **148**, 705.
85. Kornfeld (G.). — *Z. Wiss. Phot.*, 1921, **21**, 66.
86. Koulkes (A.). — *C. R.*, 1956, **243**, 1865.
87. Lea (D.). — *Far. Soc. Disc.*, 1949, **45**, 81.
88. Lefort (M.). — *Thèse Paris*, 1949; 89. *Ibid. Actions chim. biol. des radiations* (Collection dirigée par M. Haissinsky), 1955, 106; 90. *Ibid. C. R.*, 1957, **245**, 1623-1626.
91. Lefort (M.) et Haissinsky (M.). — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 368; 92. *Ibid. J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 527.
93. Lefort (M.), Alper (Miss T.), Ebert (M.), Gray (L.), Sutton (H.) et Dainton (F.). — *Far. Soc. Disc.*, 1952, **12**, 267.
94. Lewis (G.) et Elbe (G.). — *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 366.
95. Maag-Sang-Tsao et Wilmarth (W.). — *J. Chem. Phys.*, 1959, **63**, n° 3, 346.
96. Mahlman (H.) et Boyle (J.). — *J. A. C. S.*, 1958, **80**, 773.
97. Matheson (M.). — *Far. Soc. Disc.*, 1952, **12**, 270.

98. Mayneord (W.); Anderson (W.), Evans (H.) et Rosen (D.). — *Rad. Res.*, 1955, **3**, 379.
98 *bis*. Medvedovski (V.). — *J. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 1958 [4], **32**, 932.
99. Miller (N.) et Wilkinson (R.). — *Trans. Far. Soc.*, 1954, **50**, 690.
100. Miller (N.). — *Far. Soc. Disc.*, 1952, **12**, 110.
101. Mohammad et Liebhafsky. — *J. A. C. S.*, 1934, **56**, 1680.
102. Orekhov (V.). — *Chimie des radiations*. Moscou, 1955, 91.
103. Parravano (G.). — *J. A. C. S.*, 1951, **73**, 628.
104. Phung (P.) et Burton (M.). — *Rad. Res.*, 1957, **7**, 199.
105. Pucheault (J.) et Ferradini (C.). — *J. Chim. Phys.*, 1957, 659.
105 *bis*. Pucheault (J.) — Coll. M. Haissinsky, livre **5** *(sous presse)*.
106. Ramsay (W.). — *J. Chem. Soc.*, 1907, **91**, 931.
107. Rigg (T.), Stein (G.) et Weiss (J.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, A **211**, 375.
108. Risse (O.). — *Z. Phys. Chem.*, 1929, **140**, 133.
109. Schuler (R.) et Allen (A.). — *J. A. C. S.*, 1957, **79**, 1565.
110. Schumb (W.). — *Hydrogen Peroxide*. N. Y., 1955, 475.
111. Schwarz (H.). — *J. A. C. S.*, 1955, **77**, 4960.
112. Simonoff (G.). — *J. Chim. Phys.*, 1958, **55**, 547.
113. Slater (V.). — *Chem. Ind.*, 1945, **42**.
114. Smith. — *J. Phys. Chem.*, 1958, **62**, 120.
115. Snell (F.) et Snell (C.). — *Colorimetric methods of analysis*. N. Y., 1944, 708.
116. Stein (G.). — *J. Chim. Phys.* 1955, **52**, 634.
117. Sutton (H.). — *Far. Soc. Disc.*, 1952, **12**, 268.
118. Swann et Adams. — *Analyt. Chem. U. S. A.*, 1956 [10], **28**, 1630.
119. Sworski (T.). — *J. A. C. S.*, 1954, **76**, 4687; 120. *Ibid. Rad. Res.*, 1955, vol. **2**, n° 1, 26; 121. *Ibid. Rad. Res.*, 1956, **5**, n° 5, 598; 122. *Ibid. J. A. C. S.*, 1956, **78**, 1768; 123. *Ibid. J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 375; 124. *Ibid. O. R. N. L.*, 1952, n° 1344, 29.
125. Tarrago (X.). — *Ann. Chim. (sous presse)*.
126. Taube (H.) et Bray (W.). — *J. A. C. S.*, 1940, **62**, 3857-3873.
127. Taylor (H.) et Anderson (W.). — *J. A. C. S.*, 1923, **45**, 650.
128. Tian (A.). — *C. R.*, 1910, **151**, 1040.
129. Toulis (W.). — University of California Rad. Lab. Rept. n° 583, 10 février 1950.
130. Trumbore (C.). — *J. A. C. S.*, 1958, **80**, 1772.
131. Uri (N.). — *Far. Soc. Disc.*, 1952, **12**, 283.
132. Vermeil (M^me^ C.). — *Ind. Atom.*, n° 6, 1957, 15.
133. Weiss (J.). — *Nature*, 1944, **153**, 748; 134. *Ibid. Trans. Far. Soc.*, 1935, **31**, 668; 135. *Ibid. J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 6; 136. *Ibid. Far. Soc. Disc.*, 1952, **12**, 161-169; 137. *Ibid. Exp.*, **12**, 1956, 280; 138. *Ibid. Trans. Far. Soc.*, 1940, **36**, 856; 139. *Ibid. Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1953, vol. **4**, 153; 140. *Ibid. Exp.*, 1956, **12**, 280.
141. Whaley (T.) et Kleinberg (J.). — *J. A. C. S.*, 1951, **73**, 79.
142. Willard (H.) et Young (P.). — *J. A. C. S.*, 1933, **75**, 3260.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. Masson.

Dépôt légal : 1960, 2^e^ trimestre, n° d'ordre 3379, masson et c^ie^, éditeurs, Paris
Printed in France. imprimerie barnéoud s. a. (31.0566), laval, n° 4085. — 5-1960.

DATE DUE

GAYLORD

PRINTED IN U.S.A.

3 8198 303 253 262
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

4